Die Suszeptibilität paramagnetischer Körper bei tiefen Temperaturen und die Quantentheorie.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Wilhelm Budde
aus Berlin.

Marburg i. H.
Chr. Schaaf, Spezialdruckerei für Dissertationen.
1914.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 16. Juni 1914.
Berichterstatter: Prof. Dr. Feußner.

Inhaltsverzeichnis.

§ 1.	Das *Curie*'sche Gesetz paramagnetischer Körper .	S. 5	Gl. 1—3
	Ungültigkeit des Gesetzes bei tiefen Temperaturen	„ 5—6	
	Formulierung der Aufgabe	„ 6	
	Die *Langevin*'sche Theorie des Paramagnetismus	„ 6—9	„ 4—5
§ 2.	Die Quantentheorie	„ 10—18	„ 6—9
§ 3.	Einführung der Quantentheorie in die *Langevin*'sche Theorie	„ 18	
	Vereinfachung der Aufgabe durch spezielle Annahmen	„ 19—21	„ 10—11
	Das Vereinfachte System B	„ 22	
§ 4.	Die Energie des Systems B im Gleichgewichtszustand als Funktion seiner Temperatur:		
	Der „Zustand" einer Molekel des Systems . . .	„ 23	„ 12—13
	Einige wichtige aus der Thermodynamik folgende Gleichungen	„ 23—25	„ 14—15
	Der molekulare „makroskopische" Zustand des Systems	„ 25—26	
	Entropie und Energie des Systems als Funktion des makroskopischen Zustandes	„ 26—34	„ 16—28
	Anwendung der aus der Thermodynamik folgenden Gleichungen	„ 34	„ 29—32
	Die „Verteilung" der Molekeln im Gleichgewichtszustande des Systems	„ 35—36	„ 33—38
	Die Entropie des Systems im Gleichgewicht als Funktion der Energie	„ 36	„ 39
	Die Energie des Systems im Gleichgewicht als Funktion der Temperatur	„ 37	„ 40—42
§ 5.	Die aus der Energiegleichung des Systems B sich ergebende allgemeine Zustandsgleichung des paramagnetischen Körpers	„ 38	„ 43—44
	Planck'sche und *Einstein*'sche Nullpunktsenergie	„ 39	„ 45—47
	Die aus der *Einstein*'schen Nullpunktsenergie sich ergebende allgemeine Zustandsgleichung . .	„ 40	„ 48
§ 6.	Die *Oosterhuis*'schen Gleichungen	„ 41	„ 49—51
	Prüfung der entwickelten Theorie an der Erfahrung	„ 42—48	

§ 1.

Für den Zusammenhang zwischen Feldstärke, Temperatur und der Magnetisierung paramagnetischer Körper wurde von *P. Curie*[1]) auf experimentellem Wege folgendes Gesetz gefunden:

$$\mathfrak{J} = \frac{\text{konst} \cdot \mathfrak{H}}{T} \tag{1}$$

Darin bedeute $\mathfrak{J}$ die spezifische Magnetisierung des paramagnetischen Körpers, das ist das magnetische Moment pro Masseneinheit (also nicht die gewöhnliche Intensität der Magnetisierung, welche sich auf die Volumeneinheit bezieht und danach gleich ist *Curies* $\mathfrak{J}$ multipliziert mit der Dichtigkeit d), $\mathfrak{H}$ die wirkende Feldstärke und T die absolute Temperatur. Man nennt diese Gleichung auch die Zustandsgleichung des paramagnetischen Körpers, welche Bezeichnung wir später öfters gebrauchen werden.

Führt man die spezifische Suszeptibilität

$$\chi = \frac{\mathfrak{J}}{\mathfrak{H}} \tag{2}$$

ein, welche mit der gewöhnlichen Suszeptibilität $\varkappa$ in der Beziehung $\chi = \frac{\varkappa}{d}$ steht, so nimmt die Gleichung die Form an

$$\chi = \frac{\text{konst}}{T} \,. \tag{3}$$

Die Mehrzahl aller paramagnetischen Substanzen befolgt dieses Gesetz von *Curie*.

Kamerlingh Onnes[2]) hat nun vor nicht langer Zeit in einer Reihe von Versuchen festgestellt, daß die Gleichung (3) nicht allgemein für jede Temperatur gültig ist. Es zeigte sich vielmehr,

---

1) *P. Curie*, Ann. chim. et phys. (7) **5**, 289, 1895.

2) *H. Kamerlingh Onnes* und *A. Perrier, Leiden* Comm. No. 116 (1910), No. 122a, 124a. *H. Kamerlingh Onnes* und *E. Oosterhuis, Leiden* Comm. No. 129b, 132e, 134d.

daß alle untersuchten Substanzen bei tiefen Temperaturen zum Teil erheblich von dem durch Gleichung (3) geforderten Verhalten abweichen.

Tabelle I gibt die Messungen von *Kamerlingh-Onnes* für wasserfreies Mangansulfat wieder. In ihr enthält die erste Spalte die Temperatur, die zweite die beobachteten Werte von χ, die dritte die hieraus folgenden Werte von $\chi \cdot T$. Nach dem *Curie*'schen Gesetz, Gleichung (3), müßte $\chi \cdot T$ konstant sein. Dies ist ersichtlich nicht der Fall.

Tabelle I. Wasserfreies Mangansulfat: $Mn\,SO_4$.

T	$\chi_{beob} \cdot 10^6$	$\chi_{beob} \cdot T \cdot 10^6$
293,9	87,8	25 800
169,6	144,2	24 660
77,4	274,8	21 270
64,9	314,5	20 410
20,1	603	12 120
17,8	627	11 160
14,4	636	9 158

Es wird nun die Aufgabe der folgenden Betrachtungen sein, diese Abweichungen vom *Curie*'schen Gesetz theoretisch zu erklären, und eine Zustandsgleichung zu finden, die für alle Temperaturen, auch für niedrige gültig ist. Die hier zu entwickelnde Theorie ist auf eine andere aufgebaut, die zunächst zu besprechen ist.

In einer 1905 erschienenen Abhandlung leitet *Langevin*[1]) die bis dahin nur durch das Experiment bekannte paramagnetische Zustandsgleichung auf theoretischem Wege ab. Die Vorstellungen, die seiner Theorie zu Grunde liegen, sollen im folgenden dargelegt werden.

Langevin nimmt an, daß die Molekeln des paramagnetischen Körpers alle mit einem gleichgroßen magnetischen Moment behaftet sind. — Das Moment ist entstanden zu denken durch Elektronen, welche von vornherein schon in der Molekel rotieren. Auf diese Erklärung hat zuerst Professor *Richarz*[2]) hingewiesen und zuerst Rechnungen daran angeknüpft. — Dieses Moment

1) *P. Langevin,* Ann. chim. et phys. (8) 5, 70, 1905.

2) *F. Richarz,* Ber. d. Niederrhein. Ges. Bonn, Dezember 1893. Wied. Ann. 52, 410, 1894.

soll nach *Langevin* bei beliebiger Änderung der Temperatur und der Feldstärke weder seine Größe noch die Richtung, die es in der Molekel einnimmt, ändern. Das Moment haftet also sozusagen unverrückbar fest an der Molekel. Wir nennen eine Molekel mit dieser Eigenschaft im folgenden einen Molekularmagneten.

Nach der kinetischen Theorie der Materie befinden sich die Molekeln eines jeden materiellen Körpers, also auch die Molekeln des paramagnetischen Körpers in heftiger Rotationsbewegung[1]). Mit den Molekeln rotieren ihre Momente. Der Betrachtung ist also zu Grunde zu legen ein System von sehr vielen, mit einer gewissen Geschwindigkeit rotierenden Molekularmagneten. Die Größe dieser Geschwindigkeit ist für jeden Molekularmagneten verschieden. Die mittlere Größe aller Geschwindigkeiten aber ist eine Funktion allein der Temperatur. Die Frage ist die: in welcher Weise beeinflußt ein magnetisches Feld dieses System von rotierenden Molekularmagneten?

Wirkt kein Feld auf das System, so werden sich — wie bereits *Wilhelm Weber* annahm — in jedem Augenblick die Richtungen der Molekularmagnete, d. h. die Richtungen ihrer Momente, nach den Gesetzen des Zufalls gleichmäßig auf alle Richtungen des Raumes verteilen, ebenso wie sich auch die Molekeln in einem sich im Gleichgewicht befindenden Gase gleichmäßig auf das ganze Volumen verteilen. Die Folge ist, daß sich die Wirkungen aller magnetischen Momente nach außen gerade aufheben.

Es befinde sich dagegen das System in einem magnetischen Felde. Das Feld übt auf einen jeden Molekularmagneten ein Kräftepaar aus, welches diesen in Richtung des Feldes zu stellen sucht. Wegen seiner Trägheit kann der rotierende Molekularmagnet aber dieser richtenden Kraft nicht ohne weiteres folgen. Jedoch wird ganz gewiß seine Rotationsbewegung erheblich beeinflußt werden. Es resultiert eine komplizierte Bewegung, die im einzelnen zu beschreiben nicht einfach sein wird. Eine allgemeine Vorstellung von dieser Bewegung kann

1) Für die späteren Überlegungen ist es gleichgültig, ob die Bewegung in einer fortschreitenden Rotation oder in einer oszillatorischen Rotation besteht (s. *F. Richarz*, Phys. Z. XII, 155, 1911).

man sich indessen wohl bilden: Der Molekularmagnet, welcher von dem Feld eine gewisse Tendenz erhält, sich in Richtung des Feldes zu stellen, wird eine solche Rotationsbewegung ausführen, daß er dabei dieser Tendenz etwas folgt. Infolgedessen werden sich in einem bestimmten Augenblick die Richtungen der Momente aller Molekularmagnete nicht mehr auf alle Richtungen des Raumes gleichmäßig verteilen. Vielmehr wird eine gewisse Richtung, die Richtung des Feldes, bevorzugt.

Das Feld möge etwa gerade eine zur Papierebene senkrechte Richtung haben, und zwar möge seine Richtung von der vorderen Seite der Papierfläche zur hinteren zeigen. Der Einfachheit halber denken wir uns die Rotationsmittelpunkte aller Molekularmagnete in der Papierebene liegend. Dann werden sich in dem betrachteten Augenblick hinter der Papierebene mehr Nordpole als Südpole und vor der Papierebene mehr Südpole als Nordpole befinden. Im übrigen werden sich die Richtungen der Momente um die Richtung des Feldes symmetrisch anordnen. Es gleichen sich bei dieser Verteilung die Wirkungen aller Momente nach außen nicht mehr aus, sondern es bleibt eine gewisse Resultierende in Richtung des Feldes. Diese Resultierende gibt die Magnetisierung.

Es ist nun plausibel, daß die Molekularmagnete der Tendenz, sich in Richtung des Feldes zu stellen, umsomehr folgen werden, je kleiner die Geschwindigkeit ihrer Rotation ist; denn um so kleiner ist auch die Trägheit der rotierenden Molekeln, welche der richtenden Kraft des Feldes sich widersetzt. Ähnlich wie die Bahn eines im Gravitationsfeld fliegenden Körpers umso schneller sich der Richtung der Erdanziehung annähern wird, je kleiner die Geschwindigkeit des Körpers ist. Da nun andererseits, wie aus dem vorher Gesagten erhellt, die Magnetisierung in demselben Maße wächst, wie die Molekeln insgesamt der genannten Tendenz folgen, so wird man schließen können, daß die Magnetisierung umso größer ist, je kleiner die Geschwindigkeit der Rotation der Molekularmagnete, je tiefer also die Temperatur ist. Zweitens werden auch die Molekularmagnete der Tendenz umsomehr folgen, je größer die Kraft ist, durch welche diese Tendenz hervorgerufen wird, je größer die Feldstärke ist. Wir kommen also durch diese oberflächliche Betrachtung unter der

Voraussetzung, daß die Art der Abhängigkeit die mathematisch einfachste ist, zu dem Resultat, daß die Magnetisierung proportional der Feldstärke und umgekehrt proportional der Temperatur sein muß — in Übereinstimmung mit Gleichung (1), dem *Curie*'schen Gesetz.

Langevin erhielt bei genauer Durchführung der Theorie auf Grund der Sätze der statistischen Mechanik folgende Beziehung zwischen $\mathfrak{J}$, $\mathfrak{H}$ und T:

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{J}_0 \left(\mathrm{Cot} \left(\frac{\mathfrak{J}_0 \mathfrak{H}}{\mathfrak{R} T} \right) - \frac{\mathfrak{R} T}{\mathfrak{J}_0 \mathfrak{H}} \right) \tag{4}$$

Hierin bedeutet $\mathfrak{J}_0$ die spezifische Magnetisierung, welche der Körper annimmt, wenn alle Molekularmagnete mit ihren Momenten in Richtung des Feldes gestellt sind, und $\mathfrak{R}$ die Gaskonstante des Körpers. $\mathfrak{J}_0$ und $\mathfrak{R}$ beziehen sich ebenso wie $\mathfrak{J}$ auf die Masseneinheit.

Für kleine Werte von $\frac{\mathfrak{H}}{T}$ geht (4) über in die Gleichung:

$$\mathfrak{J} = \frac{\mathfrak{J}_0^2 \cdot \mathfrak{H}}{3 \mathfrak{R} T} , \tag{4a}$$

und wenn wir an Stelle von $\mathfrak{R}$ die absolute Gaskonstante R und das Molekulargewicht m des Körpers einführen:

$$\mathfrak{J} = \frac{\mathfrak{J}_0^2 m \mathfrak{H}}{3 R T}$$

oder nach (2):

$$\chi = \frac{\mathfrak{J}_0^2 m}{3 R} \cdot \frac{1}{T} , \tag{5}$$

wo $\frac{\mathfrak{J}_0^2 m}{3 R}$ eine Konstante ist. Dies ist wieder das *Curie*'sche Gesetz.

Langevin berechnet, daß für gewöhnliche Temperaturen die aus (4a) gewonnenen Werte von $\mathfrak{J}$ erst bei Feldstärken, die über 100000 Gauß liegen, meßbar von den aus (4) gefundenen Werten abweichen würden. Hiernach würden für Temperaturen von etwa 27° absolut die Abweichungen erst bei Feldstärken über 10000 Gauß bemerkbar werden. Da die Versuche von *Kamerlingh Onnes* bei Feldstärken unter 10000 Gauß gemacht sind, kann man also nicht etwa Gleichung (4) zur Erklärung der Beobachtungen von *Kamerlingh Onnes* heranziehen.

§ 2.

Das *Curie*'sche Gesetz stimmt, wie anfangs besprochen wurde, bei tiefen Temperaturen nicht mehr mit der Erfahrung überein. Es ist nun die Frage: wie hat man die eben beschriebene Theorie von *Langevin* zu verändern, um diese Differenz zwischen Theorie und Erfahrung zu beseitigen?

Langevin baut seine Theorie auf Sätze der klassischen statistischen Mechanik auf. *Planck* hat in neuerer Zeit gezeigt, daß diese Sätze keine allgemeine Gültigkeit besitzen. Die Folgerungen der neuen Hypothese von *Planck* führen gerade bei tiefen Temperaturen zu praktisch anderen Ergebnissen wie die klassische kinetische Theorie der Wärme. Nachdem ich bereits in Berlin auf Veranlassung von Herrn *M. Planck* mich mit Überlegungen beschäftigt hatte, die an dessen Hypothese anknüpften, und nachdem ich nun in Marburg auf Veranlassung von Herrn *F. Richarz* Fragen des Magnetismus in Bearbeitung genommen, lag es mir nahe, den Fehler in der Theorie von *Langevin* in jener Nichtgültigkeit der klassischen kinetischen Theorie bei tiefen Temperaturen zu suchen. Nachdem ich dann meine folgenden Entwicklungen bereits vollendet hatte, fand ich denselben Gedanken schon von *Oosterhuis*[1]) aufgenommen. Jedoch unterscheidet sich der in vorliegender Arbeit eingeschlagene Weg in wesentlicher Beziehung von dem von *Oosterhuis* benutzten, und es ist auch das hier gewonnene Resultat von dem durch *Oosterhuis* gewonnenen verschieden.

Planck spricht seine neue Hypothese, die Energiequantenhypothese, in folgender Form aus[2]): Die Entropie eines jeden physikalischen Systems hat in einem bestimmten Zustand eine ganz bestimmte absolute Größe.

Im folgenden soll in möglichst anschaulicher Weise dargelegt werden, welche Bedeutung dieser Satz für die Molekulartheorie hat.

---

1) *E. Oosterhuis,* Phys. Zeitschr. Nr. 18, 1913.

2) *M. Planck,* Vorles. über die Theorie der Wärmestrahlung. 2. Auflage. J. A. Barth, Leipzig 1913, S. 118.

Die Entropie ist zunächst nur durch rein thermodynamische Größen (Wärmemenge und Temperatur) definiert. Es ist deshalb die nächste Frage: welche Größe entspricht der Entropie in der Molekulartheorie?

Nach *Boltzmann* steht die Entropie S eines durch thermodynamische Größen definierten Zustandes in engster Beziehung zu der Wahrscheinlichkeit W des molekular definierten Zustandes. Die Gleichung, welche den Zusammenhang zwischen S und W gibt, ist nach *Boltzmann-Planck*[1])

$$S = k \cdot \log W \tag{6}$$

wo k eine universelle Konstante, die sogenannte Entropiekonstante, ist.

Was ist nun Wahrscheinlichkeit eines molekularen Zustandes, wie ist überhaupt in der Molekulartheorie ein Zustand definiert?

Der Anschaulichkeit wegen soll bei der Erörterung dieser Fragen ein Gas betrachtet werden, bei dem molekulare Vorstellungen geläufig sind.

Das Gas habe ein bestimmtes Gesamtvolumen und eine bestimmte Gesamtenergie. Dann ist ein bestimmter Zustand in der Thermodynamik durch Angabe der Dichte, Temperatur und Geschwindigkeit des Gases an jeder Stelle des Volumens vollständig gegeben. Bei etwas genauerer Fassung des Ausdrucks „an jeder Stelle des Volumens“ läßt sich diese Definition des Zustandes auch so fassen: Man teile das ganze Volumen des Gases in eine große Anzahl äußerst kleiner Elemente — sagen wir Würfel — ein. Die Größe der Würfel sei so gewählt, daß, wenn auch Dichte, Temperatur usw. an verschiedenen Stellen des Gases noch so verschieden sind, innerhalb eines solchen Würfels diese Größen als überall konstant angesehen werden dürfen. Dann ist ein bestimmter Zustand thermodynamisch als gegeben zu betrachten, wenn für jeden Würfel Temperatur, Geschwindigkeit der Gasteilchen und Dichte, d. h. die in dem Würfel enthaltene Masse, gegeben ist.

Der Übergang zur molekularen Definition des Zustandes gelingt jetzt leicht. Es wird gefragt, wodurch ein gewisser Zustand, der thermodynamisch durch die Temperatur, Dichte

1) *M. Planck* a. a. O. S. 117.

und Geschwindigkeit gegeben ist, molekular bestimmt ist, welche molekulare Größen also der Dichte, Temperatur und Geschwindigkeit entsprechen?

Zunächst ist zu bemerken, daß sich bekanntlich Temperatur und Geschwindigkeit eines Gases in der Molekulartheorie prinzipiell gar nicht unterscheiden lassen. Denn beide Eigenschaften sind die Folge derselben Molekelbewegungen. Ausgehend von der vorigen Einteilung des Volumens in sehr kleine Würfel, wird man den molekularen Zustand zunächst dadurch als gegeben ansehen, daß bekannt ist, wie viele von den Molekeln in einem jeden von diesen Würfeln enthalten sind — das entspricht der Dichte — und welche Geschwindigkeit jedes einzelne von diesen Molekeln in dem Würfel hat — das entspräche der Temperatur und der Geschwindigkeit der in dem Würfel enthaltenen Gasmasse —. Man sieht jedoch sogleich, daß diese Art der Zustandsbestimmung an einer Inkonsequenz leidet. Denn von den beiden den Zustand bestimmenden Faktoren: der Lage der Molekeln einerseits, ihrer Geschwindigkeit andererseits, werden verschieden genaue Aussagen verlangt. Bezüglich der Lage der Molekeln verlangt man nur zu wissen, wie viele von ihnen in einen jeden Würfel fallen, nicht, wo sie genau im Raume liegen. Von der Geschwindigkeit aber fordert man eine ganz genaue Angabe des Wertes. Es ist ersichtlich, daß das nicht angeht. Es entspricht dies auch nicht dem Standpunkt des thermodynamischen Beobachters, der mit der Temperatur nicht jeden einzelnen Geschwindigkeitswert, sondern nur gewisse Mittelwerte der Geschwindigkeit vieler Molekeln mißt. Auch von der Geschwindigkeit eines Molekels darf man nur zu wissen verlangen, innerhalb welchen Geschwindigkeitsintervalles sie liegt.

Man wird so dazu geführt, in Analogie zum gewöhnlichen Raum sich einen Geschwindigkeitsraum zu schaffen. Man bildet also den Raum mit den 3 Koordinaten $\dot{x}$, $\dot{y}$, $\dot{z}$ und teilt wie vorher das Volumen, d. h. den gewöhnlichen Raum, diesen Geschwindigkeitsraum in lauter kleine Raumelemente. Hat eine Molekel eine bestimmte Geschwindigkeit $\dot{x}$, $\dot{y}$, $\dot{z}$, so legt man sie in das Raumelement, welches den Punkt mit diesen Koordinaten $\dot{x}$, $\dot{y}$, $\dot{z}$ enthält. Es ist nun der Zustand des Gases in Bezug auf die Geschwindigkeit der Molekeln

dann bestimmt, wenn man weiß, wie viele Molekeln in ein jedes von diesen Raumelementen fallen.

Anstatt nun immer bei der Zustandsbestimmung zwei dreidimensionale Räume zu betrachten (den gewöhnlichen und den Geschwindigkeitsraum), vereinigt man diese beiden Räume zu einem einzigen mit den Koordinaten $x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$. Diesen so gebildeten sechsdimensionalen Raum nennt man den Zustandsraum des Gases. Einem Punkt in diesem Zustandsraum sind sechs Koordinaten, $x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$, zugeordnet. Kennt man also die Lage einer Molekel im Zustandsraum, so kennt man sowohl ihre Raumkoordinaten x, y, z wie ihre Geschwindigkeitskoordinaten $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$. Ein Element dieses Raumes, z. B. ein Würfel mit den sehr kleinen Kantenlängen $x_2—x_1$, $y_2—y_1$, $z_2—z_1$, $\dot{x}_2—\dot{x}_1$, $\dot{y}_2—\dot{y}_1$, $\dot{z}_2—\dot{z}_1$, heißt ein Elementargebiet.

Die endgültige Definition des molekularen Zustandes eines Gases lautet jetzt also so: Der molekulare Zustand eines Gases ist dann bekannt, wenn die Anzahl N_1, N_2, ... der in die einzelnen Elementargebiete 1, 2, 3 ... des Zustandsraumes fallenden Molekeln bekannt ist (man numeriere die Elementargebiete beliebig).

Planck nennt den so definierten Zustand, durch welchen die Variablen $x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ der verschiedenen Molekeln nicht genau ihrem Werte nach bestimmt sind, sondern nur gewisse Mittelwerte dieser Variablen gegeben sind, den makroskopischen Zustand. Diese Art der Zustandsbestimmung entspricht dem Standpunkt des thermodynamischen Beobachters, welcher in der Tat nur gewisse Mittelwerte dieser Variablen (Temperatur usw.) beobachten kann.

Nachdem in dieser Weise der molekulare Zustand definiert ist, werde jetzt die Bedeutung der Wahrscheinlichkeit eines solchen molekularen Zustandes besprochen.

In der eben genannten Definition des Zustandes des Gases liegt noch eine gewisse Unbestimmtheit. Es ist nur gefordert, daß man wisse, wie groß die Anzahl der in ein bestimmtes Elementargebiet fallenden Molekeln ist. Welche Molekeln aber im einzelnen diese Anzahl ausmachen, wird ganz offen gelassen. Um dies klar zu machen, werde aus dem ganzen Zustandsraum wieder der gewöhnliche x, y, z-Raum herausgegriffen. Dann

ist also ein bestimmter Zustand in Bezug auf die Lage der Molekeln dadurch gegeben, daß man weiß: in das Raumelement 1 fallen etwa vier Molekeln — wir bezeichnen sie mit *A, B, C* und *D* —, in das Raumelement 2 eine Molekel *E*, in das Raumelement 3 zwei Molekel, *F* und *G*, usw. (in Wahrheit sind es natürlich außerordentlich viel mehr). Es ist dann offenbar für den Zustand ganz gleichgültig, ob gerade die Molekeln *A, B, C* und *D* in dem Elementargebiet 1 liegen oder andere, und ebendasselbe gilt bei den anderen Elementargebieten. Für die Dichte an einer Stelle ist es ja auch gleichgültig, welcher Teil der ganzen Gasmasse sich gerade an dieser Stelle befindet. Wenn also ein bestimmter Zustand gegeben ist, so ist es doch noch auf sehr verschiedene Weise möglich, diesen Zustand zu realisieren. z. B. ist der spezielle Zustand, wie er eben gegeben wurde, einmal dadurch zu realisieren, daß man die Molekeln im einzelnen verteilt, wie es dort geschehen ist. Man kann aber etwa auch die Molekeln *A, B, F* und *G* in das Elementargebiet 1 tuen und dafür die Molekeln *C* und *D* in das Elementargebiet 3 usw. In allen Fällen bleibt die Anzahl der in den einzelnen Elementargebieten liegenden Molekeln dieselbe, also auch der Zustand derselbe.

Darauf nun, daß man so einen bestimmten Zustand noch auf sehr verschiedene Weise realisieren kann, beruht es, daß der Zustand eine Wahrscheinlichkeit hat, und die Definition der Wahrscheinlichkeit leitet sich hieraus direkt ab. Die Definition lautet: Die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes ist gleich der Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten dieses Zustandes.

Es ist nun ersichtlich, daß das Gas von einem Anfangszustande aus, der makroskopisch in der früher angegebenen Weise gegeben ist, um so eher in einen gewissen anderen Zustand übergehen wird, je mehr Möglichkeiten das Gas hat, von dem gegebenen Anfangszustand aus in diesen anderen Zustand zu kommen, d. h. je mehr Möglichkeiten es gibt, den zweiten Zustand zu realisieren oder schließlich, je wahrscheinlicher der zweite Zustand ist. Wenn man also alle dem Anfangszustand benachbarten Zustände betrachtet, so ist es, wie man sagen kann, am wahrscheinlichsten, daß sich das Gas von allen diesen Zuständen den wahrscheinlichsten als nächsten Zustand aus-

wählt. Führt man jetzt noch eine besondere Hypothese, die Hypothese der elementaren Unordnung[1]), ein, welche fordert, daß gewisse bestimmte, hier nicht näher anzugebende Beziehungen zwischen den Koordinaten und den Geschwindigkeiten der verschiedenen Molekeln in der Natur von selbst nicht bestehen, oder, was dasselbe ist, welche fordert, daß die Molekeln in einem einzelnen Elementargebiet nahezu gleichmäßig verteilt sind, und beachtet man, daß der makroskopische, der thermodynamische, d. h. jeder menschliche Beobachter diese Beziehungen, diese Ordnung[2]) der Natur auch auf keine Weise aufzwingen kann, da er die Bewegung einer einzelnen Molekel nicht beeinflussen kann — er mißt ja eben nur Mittelwerte der Variablen (Mittelwerte wie Temperatur und Dichte), er beeinflußt nur die Gesamtanzahl aller in ein Elementargebiet fallenden Molekeln, nicht aber die Lage der einzelnen Molekeln innerhalb des Elementargebietes — so wird eben infolge des Nichtbestehens dieser Ordnung diese Wahrscheinlichkeit zur Gewißheit, d. h., es gilt der Satz: ein jeder Vorgang im Gas verläuft so, daß dieses dabei immer wahrscheinlichere Zustände annimmt. Der Endzustand, der Gleichgewichtszustand, ist dann erreicht, wenn alle benachbarten Zustände unwahrscheinlicher sind, wie der Zustand, in dem sich das Gas befindet.

Man sieht so deutlich, daß die Wahrscheinlichkeit in der Molekulartheorie dieselbe Rolle spielt, wie die Entropie in der Thermodynamik. — Wenn ein Zustand eines gegen äußere Einflüße vollkommen abgeschlossenen Gases thermodynamisch gegeben ist, also Dichte, Temperatur und Geschwindigkeit des Gases an jeder Stelle des Gases bekannt sind, so läßt sich von vorneherein nichts darüber aussagen, in welcher Richtung sich der Zustand weiter verändern wird. Dadurch erst, daß das Gas eine Entropie besitzt,

1) *M. Planck* a. a. O. S. 114; s. auch insbes. *Helmholtz,* Vorl. über Theorie der Wärme, herausgegeben von *F. Richarz,* § 60: Die Wärme als ungeordnete Bewegung.

2) Ein Beispiel für eine solche Ordnung wäre ein Gas in einem Zustand, in welchem alle Molekeln dieselbe Richtung und Größe der Geschwindigkeit hätten. Könnte man einen solchen Zustand herstellen, so würde man einen an sich nicht umkehrbaren Vorgang, die Ausdehnung eines Gases ohne Arbeitsleistung, vollständig rückgängig machen können. Damit wäre der zweite Hauptsatz durchbrochen.

erst durch den zweiten Hauptsatz wird der eindeutige Verlauf des Vorgangs gewährleistet. Ein jeder Vorgang im Gas verläuft so, daß die Entropie dabei immer größere Werte annimmt. — Ebenso, wenn der molekulare Zustand zu einer bestimmten Zeit makroskopisch in der oben beschriebenen Weise gegeben ist, so kann über den Zustand des Gases in späteren Zeiten von vorneherein gar nichts ausgesagt werden. Nun hat aber der so definierte Zustand eine Wahrscheinlichkeit, und diese Wahrscheinlichkeit und ihre Gesetzmäßigkeiten (in Verbindung mit der Hypothese der elementaren Unordnung) sorgen dafür, daß doch durch Angabe des makroskopischen Zustandes allein der eindeutige Verlauf des Vorgangs für alle späteren Zeiten gewährleistet ist. Ein jeder Vorgang im Gas verläuft so, daß die Wahrscheinlichkeit immer größer wird.

Die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Zustandes war definiert durch die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten dieses Zustandes. Die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten eines bestimmten Zustandes, der durch die Anzahl N_1, N_2 . . . der in den einzelnen Elementargebieten 1, 2, 3 . . . liegenden Molekeln gegeben ist, ist natürlich auch eine ganz bestimmte Zahl. Es läßt sich diese Zahl R leicht angeben. Man findet, wenn N die Anzahl aller im Gas enthaltenen Molekeln ist[1]):

$$R = \left(\frac{N}{N_1}\right)^{N_1} \cdot \left(\frac{N}{N_2}\right)^{N_2} \cdots\cdots$$

Es ist also die Wahrscheinlichkeit W

$$W = \left(\frac{N}{N_1}\right)^{N_1} \cdot \left(\frac{N}{N_2}\right)^{N_2} \cdots\cdots \tag{7}$$

Diesen Ausdruck von W in Gleichung (6) eingesetzt, gibt:

$$S = -kN\Sigma \frac{N_1}{N} \cdot \log \frac{N_1}{N}$$

Die Summation ist über alle Elementargebiete zu erstrecken.

Wir setzen die Anzahl der in den einzelnen Elementargebieten enthaltenen Molekeln geteilt durch die Gesamtzahl aller Molekeln:

$$\frac{N_1}{N} = w_1 \,,\; \frac{N_2}{N} = w_2 \,,\; \cdots \,,\; \frac{N_n}{N} = w_n \tag{8}$$

---

1) *M. Planck* a. a. O. S. 122.

und nennen w_n die Verteilungsdichte der Molekeln im Elementargebiet n. Dann lautet die Gleichung

$$S = -Nk\Sigma w_1 \log w_1 \tag{9}$$

Diese Gleichung gilt nun nicht nur für ein Gas, sondern stellt ganz allgemein den Zusammenhang der Entropie irgend eines beliebigen molekular aufgebauten Systems mit der Verteilung der Elemente des Systems im Zustandsraum dar[1]). Der Zustandsraum des Systems ist dabei im allgemeinen ein idealer Raum von soviel Dimensionen, als es unabhängige Variable gibt, durch welche der Zustand eines Elementes des Systems bestimmt ist. In unserem Falle, bei welchem die Elemente, aus denen sich das System zusammensetzte, Molekeln waren, waren es die 6 Variablen x, y, z, $\dot{x}$, $\dot{y}$, $\dot{z}$. w_1, w_2, . . . bedeuten die Verteilungsdichten der Elemente des Systems in den einzelnen Elementargebieten des Zustandsraumes. Die Elementargebiete sind dabei in ganz analoger Weise zu bilden, wie es früher bei dem speziellen System des idealen Gases geschehen war. Der Zustand des Systems ist durch die Verteilungsdichten w_1, w_2 . . . gegeben.

Aufbauend auf die vorherigen Überlegungen über die Wahrscheinlichkeit ist an dieser Stelle die Quantentheorie von *Planck* einzuführen.

Bei der oben gegebenen Definition der Wahrscheinlichkeit besteht eine gewisse Willkür. Um zu dieser Definition zu kommen, war in unserem speziellen Beispiel der sechsdimensionale Zustandsraum x, y, z, $\dot{x}$, $\dot{y}$, $\dot{z}$ eingeteilt worden in lauter kleine Elementargebiete; wie aber im einzelnen diese Einteilung vorzunehmen war, welche Größe genau wir den Elementargebieten zu geben hatten, darüber war nichts ausgesagt. Es sollten die Elementargebiete nur so klein sein, daß man innerhalb von ihnen die Molekeln als gleichmäßig verteilt annehmen konnte.

In dieser Weise verfuhr die klassische Theorie vor *Planck*. Es wird durch diese Unbestimmtheit in der Größe der Elementargebiete eine gewisse Unbestimmtheit in der Größe der Wahr-

1) *M. Planck* a. a. O. S. 123.

scheinlichkeit hervorgerufen; denn, je nachdem, wie groß die Elementargebiete 1, 2, 3 . . . gewählt werden, fallen auch bei einer bestimmten vorgegebenen Verteilung der Molekeln im Zustandsraum die Werte von N_1, N_2, N_2 . . . verschieden aus, ist also nach Gleichung (7) auch der Wert der Wahrscheinlichkeit ein anderer. Die Wahrscheinlichkeit wird dadurch mit einer gewissen unbestimmten Konstanten behaftet, welche andere Werte annimmt, sobald man den Elementargebieten andere Größen gibt.

Die *Planck*'sche Theorie beseitigt diese Unbestimmtheit in der Definition der Wahrscheinlichkeit. Sie verlangt, daß die Entropie S eine ganz bestimmte Größe sei (siehe S. 10). Dies bedingt aber nach Gleichung (6) auch eine ganz bestimmte absolute Größe der Wahrscheinlichkeit. Durch Umkehrung der obigen Schlußweise folgt hieraus sofort: die Elementargebiete des Zustandsraumes eines jeden molekularen Systems müssen eine ganz bestimmte Größe haben. Dies ist nach *Planck* der Inhalt der *Planck*'schen Hypothese in der Molekulartheorie.

Zur Aufstellung der Quantenhypothese hat der Versuch geführt, eine mit der Erfahrung übereinstimmende Strahlungsgleichung aufzufinden[1]). Die allgemeine, über das Gebiet der Wärmestrahlung hinausgreifende Formulierung, wie sie oben gebraucht wurde, ist von *Planck* erst später gegeben worden.

---

§ 3.

Die *Planck*'sche Quantenhypothese angewandt auf die Molekulartheorie liefert nach dem vorigen Paragraphen den Satz: Die Elementargebiete des Zustandsraums eines molekularen Systems müssen eine bestimmte endliche Größe haben.

Die allgemeine Anwendung dieses Satzes auf das *Langevin*sche System von rotierenden Molekularmagneten führt zu großen Schwierigkeiten. Es genügt jedoch, ein viel einfacheres System zu betrachten, an welchem sich die Quanten-

1) *M. Planck,* Ann. d. Phys. 1 p. 69, 1900. Ann. d. Phys. 4 p. 553, 1901.

theorie leicht durchführen läßt. Allerdings erreicht man auf diesem Wege keine allgemeine Lösung der Aufgabe im Sinne der Quantentheorie. Vielmehr muß man einige spezielle Annahmen einführen, deren Berechtigung sich aber durch den Erfolg zeigen wird.

Die einzige Änderung, welche durch Einführung der Quantentheorie in die *Langevin*'sche Theorie entsteht, sei die, daß an Stelle des klassischen Zusammenhangs zwischen der kinetischen Energie der Rotation des Systems und der Temperatur ein neuer Zusammenhang trete. Diese Annahme, welche auf den ersten Blick etwas willkürlich erscheint, wird plausibel, wenn man sich an die Grundanschauungen der *Langevin*'schen Theorie erinnert, wie sie in § 1 (s. insbesondere S. 8 Absatz 2) entwickelt wurden. Danach erscheint eine Änderung des Zusammenhangs zwischen der Größe der Magnetisierung und der Größe der Geschwindigkeit der Rotation der Molekeln, d. h. der Energie der Rotation, und ebenso zwischen Magnetisierung und Feldstärke kaum angängig. Die einzig mögliche Änderung, welche dann noch übrig bleibt, ist eine Änderung des Zusammenhangs zwischen Rotationsenergie und Temperatur. Die Annahme der Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Temperatur (S. 8 Zeile 5 von unten) wird also fallen gelassen.

Weiter soll angenommen werden, daß sowohl der klassische wie der aus der Quantentheorie abzuleitende neue Zusammenhang zwischen Energie und Temperatur bei einer bestimmten Energie derselbe ist, gleich viel wie groß die auf das System wirkende Feldstärke ist.

Man nehme einen speziellen Wert der Feldstärke. Es sei $\mathfrak{H} = 0$. In diesem Fall können die magnetischen Momente der Molekeln offenbar den Verlauf eines Vorgangs im System gar nicht beeinflussen. Sie spielen nur die Rolle etwa von Zeichen, welche auf der Molekel angebracht sind. Denn gegenseitige Wirkungen magnetischer Art, wie überhaupt jede richtende Wirkung der Molekeln aufeinander, sind von der Betrachtung ausgeschlossen. Darin, daß solche Wirkungen nicht vorhanden oder doch praktisch zu vernachlässigen sind, besteht nach *Langevin* gerade das Wesen des paramagnetischen Körpers im Gegensatz zum ferromagnetischen.

Der klassische Zusammenhang zwischen der Energie der Rotation der Molekeln und der Temperatur ist in diesem Falle

$$U = \frac{3}{2} N k \cdot T \tag{10}$$

wo N die Anzahl der in der Masseneinheit des Körpers enthaltenen Molekeln und k die universelle Entropiekonstante der Gleichung (6) bedeutet. Man kann diese Gleichung aus dem Satz von der gleichmäßigen Energieverteilung[1]) etwa in folgender Weise ableiten. Es möge in irgend einer Weise ein Energieaustausch stattfinden zwischen der rotatorischen Energie der Molekeln des paramagnetischen Körpers und der translatorischen Energie der Molekeln eines idealen Gases. Dann muß nach dem eben genannten Satz, wenn sich die beiden Systeme im Temperaturgleichgewicht befinden, auf jede Variable, von der die Energie abhängt, im Mittel dieselbe Energie kommen. Die rotatorische Energie einer Molekel des paramagnetischen Körpers hängt nun in dem genannten Falle, $\mathfrak{H} = 0$, von drei Variablen, den drei Winkelgeschwindigkeiten, ab, die translatorische der Gasmolekel ebenfalls von drei Variablen, den drei gewöhnlichen Geschwindigkeiten $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$. Also ist die mittlere rotatorische Energie einer Molekel des paramagnetischen Körpers gleich der mittleren translatorischen Energie einer Gasmolekel. Da diese gleich $\frac{3}{2} k \cdot T$ ist[2]), so ist auch jene gleich $\frac{3}{2} k \cdot T$ und die gesamte rotatorische Energie aller Molekeln ist gleich $N \cdot \frac{3}{2} k T$, in Übereinstimmung mit Gleichung (10).

Setzen wir nun entsprechend unserer zweiten Annahme, daß dieser Zusammenhang für beliebige Feldstärken als gültig angesehen werden kann, den aus (10) folgenden Wert von T in Gleichung (5) ein, so folgt

$$\chi = \frac{\mathfrak{J}_0^2 m}{3R} \frac{\frac{3}{2} N k}{U} \tag{11}$$

In dieser Form soll also entsprechend der ersten Annahme die Zustandsgleichung nach wie vor richtig bleiben. Dagegen

1) *M. Planck* a. a. O. S. 175.
2) *M. Planck* a. a. O. S. 129.

soll in (11) ein neuer aus der Quantentheorie abzuleitender Zusammenhang zwischen U und T an Stelle von (10) eingeführt werden. Diesen neuen Zusammenhang zu finden, ist die spezielle Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Nach unserer zweiten Annahme sollte auch der neue Zusammenhang bei einer bestimmten Energie derselbe sein, gleichviel wie groß die wirkende Feldstärke ist. Es genügt also, denselben für einen speziellen Wert der Feldstärke abzuleiten. Wir nehmen wieder den Wert $\mathfrak{H} = 0$. Dann können nach dem früher gesagten die Momente der Molekeln einen Vorgang im System in keiner Weise beeinflussen und wir können deshalb im folgenden bei Annahme von $\mathfrak{H} = 0$ von diesen Momenten ganz absehen.

Gegeben ist also ein System von N Molekeln, die sich in Rotation befinden und ihre Rotationsenergie gegenseitig fortwährend austauschen. Wodurch dieser Energieaustausch bewerkstelligt wird, ist für das folgende gleichgültig. Die Molekeln betrachten wir als homogen mit Masse gefüllte Kugeln, sodaß also ihr Trägheitsmoment für alle Achsenrichtungen dasselbe ist. Die Molekeln mögen sich im Übrigen mit ihren Schwerpunkten in Ruhe befinden. Sie besitzen also, da nach S. 19 auch gegenseitige richtende Kräfte irgend welcher Art nicht vorhanden sind, keine andere Energie als die kinetische Energie ihrer Rotation. Der Zustand einer Molekel dieses Systems ist bestimmt durch die Winkelgeschwindigkeiten $\dot{\alpha}, \dot{\beta}, \dot{\gamma}$ um drei feste aufeinander senkrechte Richtungen des Raumes und durch drei Winkel λ, μ, ν, welche angeben, wie die Molekel im Raum gelegen ist.

Wollte man versuchen, die Betrachtung mit dem so charakterisierten System, System A wollen wir es nennen, weiterzuführen, so würde man auf große Schwierigkeiten stoßen. Es läßt sich jedoch das Problem weiter wesentlich vereinfachen durch folgende fast selbstverständliche Annahme. Nach dem in der klassischen Theorie allgemein gültigen Gesetz von der gleichmäßigen Energieverteilung müßte im Gleichgewichtszustand auf jeden Freiheitsgrad, müßte auf jede von den drei Variablen $\dot{\alpha}, \dot{\beta}, \dot{\gamma}$ bei einer bestimmten Temperatur im Mittel der gleiche Betrag von Energie kommen. Wenn nun auch die neue Theorie

von *Planck* gezeigt hat, daß dieser Satz nicht allgemein richtig ist, so ist doch nicht einzusehen, warum er in unserem Fall — gleiche Beschaffenheit der Molekeln nach allen Richtungen — nicht gelten sollte, da keine von den Variablen $\dot{\alpha}$, $\dot{\beta}$, $\dot{\gamma}$ vor der anderen irgendwie ausgezeichnet ist. Sieht man diesen Satz hier als gültig an, so genügt es offenbar, ein System von Molekeln zu betrachten, welches im übrigen von derselben Art ist wie das bisher betrachtete, sich aber darin von jenem unterscheidet, daß es nur zwei Freiheitsgrade der Bewegung besitzt. (Eine jede Molekel des Systems befinde sich etwa in einer „Cardanischen Aufhängung", welche nur einen beweglichen Ring hat). Ist die Energie dieses Systems, System B wollen wir es nennen, als Funktion der Temperatur gefunden worden, so berechnet sich daraus die Energie des Systems A für jede bestimmte Temperatur zu $^3/_2$ mal der Energie des Systems B bei dieser Temperatur.

---

§ 4.

Der folgenden Betrachtung liegt also das System B zu Grunde. Es wird unsere Aufgabe sein, die Abhängigkeit der Energie des Systems im Gleichgewichtszustand von seiner Temperatur zu finden, so wie sie sich auf Grund der Quantenhypothese ergibt. — So lautet die strenge Formulierung der Aufgabe; denn die Messungen von *Kamerlingh Onnes* beziehen sich selbstverständlich auf Gleichgewichtszustände des paramagnetischen Körpers. Die genaue Definition des Gleichgewichtszustandes für unser System wird später gegeben werden. —

Die hier benutzte Methode schließt sich an die von *Planck*[1]) bei der Ableitung der *Planck*'schen Strahlungsgleichung benutzten an.

Eine Molekel des Systems, welche nach § 3 als eine homogene Kugel angenommen wird, befinde sich in einer Cardanischen Aufhängung mit nur einem beweglichen Ring. Wenn A und A' die beiden gegenüberliegenden festen Punkte des Ringes sind und B und B' die beiden gegenüberliegenden

1) *M. Planck* a. a. O. S. 133—140.

Punkte der Molekel, mit denen sie an dem Ring befestigt ist, so kann die Molekel um die beiden Achsen $\overline{AA'}$ und $\overline{BB'}$ rotieren; $\overline{AA'}$ und $\overline{BB'}$ liegen in einem rechten Winkel zueinander. Durch AA' lege man eine Ebene G_1, welche eine feste Lage im Raum hat, durch BB' eine die Molekel in einem Meridian schneidende Ebene G_2, welche mit der Molekel rotiert. Dann ist der Zustand der Molekel in einem gewissen Augenblick gegeben durch den Winkel α, welchen die Ringebene mit der festen Ebene G_1 bildet, den Winkel β, welchen die Ebene G_2 mit der Ringebene bildet und die beiden dazugehörigen Winkelgeschwindigkeiten $\dot{\alpha}$ und $\dot{\beta}$. Die Energie einer Molekel ist

$$U = \frac{1}{2} K \cdot (\dot{\alpha}^2 + \dot{\beta}^2) \tag{12}$$

wo K das Trägheitsmoment bedeutet.

Für die späteren Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen ist es wegen des *Liouville*'schen Satzes nötig, anstatt der Variablen $\dot{\alpha}$, $\dot{\beta}$ die „Impulskoordinaten“

$$\varphi = \frac{\delta H}{\delta \dot{\alpha}} \quad \text{und} \quad \psi = \frac{\delta H}{\delta \dot{\beta}}$$

zu wählen[1]). H bedeutet das kinetische Potential[2]) einer Molekel. Da H in dem hier betrachteten System gleich der Energie U der Molekel ist, so ergeben sich die Impulskoordinaten zu

$$\varphi = K\dot{\alpha}, \quad \psi = K\dot{\beta}. \tag{13}$$

Der Zustand der Molekel ist also bestimmt durch die 4 Variablen α, β, φ, ψ.

Im folgenden sollen zunächst für das System aus den beiden Hauptsätzen der Wärmetheorie einige Schlüsse gezogen werden, welche uns bei der Lösung unserer Aufgabe von Nutzen sein werden.

Die Anzahl der Molekeln und somit auch die Anzahl der Variablen α, β, φ, ψ ist außerordentlich groß, und es ist unmöglich, bei einem Vorgang innerhalb des Systems jede einzelne Variable in den Änderungen ihres Wertes messend zu verfolgen.

1) z. B. *M. Planck* a. a. O. S 124.

2) z. B. *H. v. Helmholtz* Vorl. über Theoret. Phys. Bd. I Abt. 2, 359. 1898.

Was sich beeinflussen und durch Messung kontrollieren läßt, sind allein die Änderungen der Mittelwerte von gewissen Funktionen der Variablen. [Solche Mittelwerte sind die Temperatur, mit welcher man aber hier im Gegensatz zum idealen Gas die Rotationsgeschwindigkeit der Molekeln mißt und, wenn man für den Augenblick von 0 verschiedene Werte von $\mathfrak{H}$ zuläßt, die Magnetisierung, ein Mittelwert einer Funktion der Variablen α und β].

Der durch diese Mittelwerte charakterisierte Zustand, der makroskopische Zustand (S. 13), der Zustand des thermodynamischen Beobachters, hat eine Wahrscheinlichkeit (S. 14) und aus der Unmöglichkeit, den Wert einer einzelnen Variablen zu beeinflussen folgt in Verbindung mit der Hypothese der elementaren Unordnung nach S. 15 der Satz, daß die Wahrscheinlichkeit W des Zustandes bei einem Vorgang im abgeschlossenen System nur größer werden kann. Es läßt sich somit durch Gleichung (6) eine Größe definieren

$$S = k \cdot \log W ,$$

welche bei einem Vorgang im abgeschlossenen System nur wachsen kann. Diese Größe ist nach S. 11 die Entropie und der eben über sie gesagte Satz spricht den zweiten Hauptsatz aus.

Es befinde sich nun das System in einem ganz beliebigen Zustand, in welchem also die Temperatur von Ort zu Ort beliebig variiert. In diesem Zustand schließen wir es gegen äußere Wirkungen vollkommen ab, indem wir seine Energie konstant halten. Dann geht das System nach dem zweiten Hauptsatz in einen ganz bestimmten Endzustand, den Gleichgewichtszustand über, welcher dadurch ausgezeichnet ist, daß er von allen Zuständen, die bei der vorgegebenen unveränderten Energie E überhaupt möglich sind, das Maximum der Entropie besitzt. Der Gleichgewichtszustand ist also durch folgende zwei Gleichungen charakterisiert:

$$\delta E = 0 , \quad \delta S = 0 , \tag{14}$$

welche gleichzeitig gelten müssen. Die Gleichungen geben an, wie man die Entropie des Systems im Gleichgewichtszustand finden kann, sobald nur Energie und Entropie des Systems in

einem beliebigen Zustand als Funktionen des Zustandes bekannt sind.

Die thermodynamische Definition für die Entropie lautet

$$dS = \frac{Q}{T},$$

wobei Q die bei einer reversiblen Zustandsänderung zugeführte Wärmemenge ist und dS die bei dieser Zustandsänderung erfolgte Änderung von S. Da für unser System, an welchem keine Arbeit geleistet werden kann, die zugeführte Wärme Q gleich der Änderung der Energie dE des Systems ist, so läßt sich die letzte Gleichung auch schreiben.

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}. \tag{15}$$

Ist also S als Funktion von E bekannt, so erhält man durch Ausführung der Differentiation sofort E als Funktion von T.

Durch die Auffindung der Gleichung (15) ist demnach unsere Aufgabe, die Energie des Systems im Gleichgewichtszustand als Funktion der Temperatur zu finden, zurückgeführt auf die Aufgabe, die Entropie des Systems im Gleichgewichtszustand als Funktion seiner Energie zu finden. — Dies gelingt mit Hilfe der Gleichung (14), sobald nur die Entropie und Energie eines beliebigen Zustandes als Funktion des Zustandes bekannt ist. Diese Funktionen zu finden ist also unsere nächste Aufgabe.

Für die Entropie ist diese Aufgabe schon gelöst durch die allgemein gültige Gleichung (9):

$$S = -Nk \cdot \Sigma\, w_1 \log w_1$$

welche die Entropie mit dem makroskopisch definierten molekularen Zustand des Systems in Zusammenhang bringt.

Nach Seite 17 ist der makroskopische Zustand durch die Verteilungsdichten $w_1\ w_2 \ldots$ der Elemente des Systems, also der Molekeln, in den Elementargebieten 1, 2 ... des Zustandsraumes des Systems gegeben. Der Zustandsraum hat zu Koordinaten die Variablen, welche den Zustand eines Elementes, einer Molekel, bestimmen. Dies sind in unserem System nach S. 23 die Variablen α, β, φ, ψ. Der Zustandsraum unseres Systems ist also der vierdimensionale Raum mit den Koordinaten α, β, φ, ψ. Die Winkelgeschwindigkeiten einer Molekel können

von vorneherein eine ganz beliebige Größe haben. Nach (13) können also auch φ und ψ beliebige Werte zwischen 0 und ∞ annehmen. Dagegen können die Winkel α und β nur zwischen 0 und 2π variieren. Der Zustandsraum erstreckt sich also in Richtung der φ- und ψ-Achsen ins Unendliche, in Richtung der α- und β-Achsen dagegen nur von 0 bis 2π. Das Elementargebiet erhält man, indem man diesen Zustandsraum in lauter kleine Raumelemente einteilt. Der Zustand unseres Systems ist dann gegeben durch die Verteilungsdichten w_1, w_2, ... oder, was nach Gleichung (8) dasselbe ist, durch die Anzahl N_1, N_2 ... der in die einzelnen beliebig nummerierten Elementargebiete fallenden Molekeln.

Nach der klassischen Theorie war die Größe der Elementargebiete beliebig. Man ließ sie im Verlauf der Rechnung unendlich klein werden. Dagegen fordert die Quantentheorie, daß die Elementargebiete eine bestimmte endliche Größe haben, die übrigens für alle Elementargebiete dieselbe ist[1]), da die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel in ein bestimmtes Elementargebiet fällt, von vorneherein für alle Elementargebiete die gleiche sein muß. Es wird dies also entsprechend unseren Voraussetzungen auch für die Elementargebiete unseres Zustandsraums angenommen werden.

Durch Gleichung (9) ist also die Entropie als Funktion des Zustandes gegeben. Es bleibt noch die Energie E als Funktion des makroskopisch definierten Zustandes, als Funktion von w_1, w_2 usw., zu finden. Dies soll im folgenden geschehen und wird längere Ausführungen erfordern.

Die Energie einer einzelnen Molekel in unserem System ist nach (12) und (13)

$$U = \frac{1}{2K}(\varphi^2 + \psi^2) \tag{16}$$

wo K das Trägheitsmoment der Molekel bedeutet. Die Energie sämtlicher in einem Elementargebiet enthaltenen Molekeln ist gleich der Summe der Energien aller in diesem Elementargebiet enthaltenen Molekeln. Nach der klassischen Theorie würde diese Summe gleich der Anzahl aller in dem Elementargebiet ent-

1) *M. Planck* a. a. O. S. 125.

haltenen Molekeln mal der Energie eines einzelnen von diesen sein, wobei es gleichgültig wäre, welche Molekel man hierfür auswählte, da ja nach der klassischen Theorie die Größe des Elementargebietes beliebig groß, also so klein gemacht werden kann, daß sich die Energieen der in ihm enthaltenen Molekeln praktisch gar nicht mehr unterscheiden. Nach der Quantentheorie dagegen haben die Elementargebiete eine bestimmte endliche Grösse. Dann sind die Energieen der in dem Elementargebiet enthaltenen Molekeln untereinander merklich verschieden, und die Summation ist auszuführen mit den N_n verschiedenen Energien der Molekeln des Elementargebietes n. Die Summation kann, wenn man beachtet, daß nach der Hypothese der elementaren Unordnung die Molekeln innerhalb des Elementargebietes gleichmäßig verteilt sind (s. S. 15), in folgender Weise durch eine Integration ersetzt werden.

Es sei das Volumen des Elementargebiets gleich F. Dann liegen, wenn in dem ganzen Volumen N_n Molekeln verteilt sind, in dem Volumenelement $d\alpha \cdot d\beta \cdot d\varphi \cdot d\psi$ des Elementargebiets $\frac{N_n}{F}\, d\alpha \cdot d\beta \cdot d\varphi \cdot d\psi$ Molekeln. Dieses Volumelement ist nun rechnerisch genau so zu behandeln wie das Elementargebiet in der klassischen Theorie. Es ist also die Energie der in dem Volumelement liegenden Molekeln

$$E = \frac{N_n}{F}\, d\alpha\, d\beta\, d\varphi\, d\psi \cdot U$$

wo U die Energie irgend einer in dem Volumenelement liegenden Molekel bedeutet. Die Gesamtenergie aller im Elementargebiet liegenden Molekeln ist dann, da das Volumenelement $d\alpha \cdot d\beta \cdot d\varphi \cdot d\psi$ beliebig klein gemacht werden kann

$$E_n = \Sigma E = \frac{N_n}{F} \iiint U\, d\varphi \cdot d\psi \cdot d\alpha \cdot d\beta. \tag{17}$$

Zu integrieren ist über das ganze Elementargebiet.

Aus dieser Gleichung ist nun sofort ersichtlich, daß der Wert von E_n von der Begrenzung des Elementargebietes abhängt; denn je nachdem wie diese Begrenzung gestaltet ist, fallen auch die Grenzen des Integrals verschieden aus. Um also

die Intregation überhaupt vornehmen zu können, muß man die Form der Elementargebiete kennen.

Unser Zustandsraum setzt sich zusammen aus 4 Dimensionen α, β, φ, ψ. Wir wollen jedoch im Folgenden der ungleich größeren Einfachheit und Anschaulichkeit halber zunächst nur den dreidimensionalen Raum α, φ, ψ — wir können auch sagen: die Projektion des Zustandsraumes α, β, φ, ψ in den Raum α, φ, ψ — betrachten.

Wenn 1, 2, 3 . . . p . . . die Nummern der Elementargebiete in diesem Raum α, φ, ψ sind und F' das Volumen eines Elementargebietes ist, so lautet die der Gleichung (17) in diesem Raum entsprechende Gleichung

$$E_p = \frac{N_p}{F'} \iiint U \, d\varphi \, d\psi \, da. \tag{18}$$

Wir werden nun für die Elementargebiete in dem Raum α, φ, ψ eine bestimmte Form annehmen, auf Grund deren sich die Integration der Gleichung (18) vollständig leisten läßt. Die so erhaltene Gleichung hat zunächst nur formalen Wert. Man kann sie aber, wie sich zeigen wird, durch einfache Analogieschlüsse auf den vierdimensionalen Raum α, β, φ, ψ verallgemeinern, indem man in diesem Raum eine ganz analoge Form der Elementargebiete annimmt wie in dem Raum α, φ, ψ, und findet auf diese Weise eine Gleichung für E_n, in welcher die in der Gleichung (17) angegebene Integration ausgeführt ist.

Da α nach S. 26 von $\alpha = 0$ bis $\alpha = 2\pi$ variieren kann, so wird der Zustandsraum α, φ, ψ von den beiden Ebenen $\alpha = 0$ und $\alpha = 2\pi$ begrenzt. In Richtung von φ und ψ erstreckt er sich ins Unendliche.

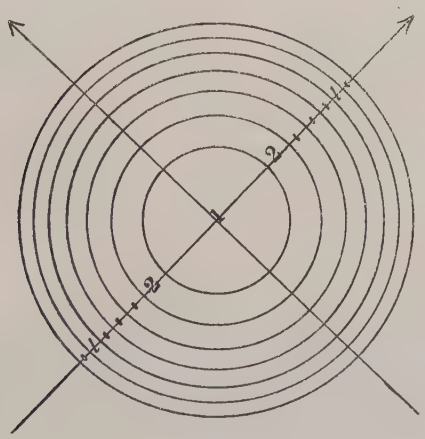
Dieser Raum werde in folgender Weise in Elementargebiete eingeteilt. Um die α-Achse als Achse lege man eine Schaar von Kreiszylinderflächen, Flächen also, für welche die Gleichung

$$\varphi^2 + \psi^2 = r^2 \tag{19}$$

gilt, wo r die Werte r_1 r_2 ..... r_l .... durchläuft. Zweitens lege man in den Raum eine Schaar von Ebenen α = konst.

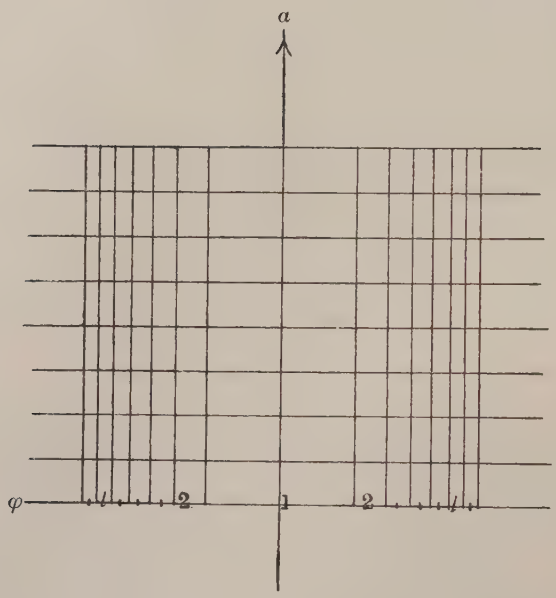
Durch diese beiden Flächenschaaren wird der ganze Raum eingeteilt in eine große Anzahl kleiner Gebiete. Die so entstandenen Gebiete $1, 2, 3 \ldots p \ldots$ seien die Elementargebiete des Zustandsraumes. Ein Elementargebiet ist also ein kreiszylindrischer Ringkörper, welcher seitlich von den beiden Zylinderflächen $\varphi^2 + \psi^2 = r_l^2$ und $\varphi^2 + \psi^2 = r_{l-1}^2$, oben und unten von zwei zur φ, ψ-Ebene parallelen Ebenen begrenzt wird. Die Kreiszylinderflächen schneiden die $\varphi\psi$-Ebene in Kreisen um den 0-Punkt (s. Fig. 1) mit den Radien $r_1, r_2, \ldots r_l \ldots$ Es entstehen so in der $\varphi\psi$-Ebene Ringflächen 1, 2, 3, $\ldots l \ldots$

Figur 1.



Es werde nun die Zahl aller Elementargebiete in verschiedene Gruppen eingeteilt. Zu einer Gruppe l mögen alle die Elementargebiete gehören, deren Projektion auf die $\varphi\psi$-Ebene alle dieselbe Ringfläche bedecken, d. h. alle die Elementargebiete, welche zwischen den beiden Zylinderflächen $\varphi^2 + \psi^2 = r_l^2$ und $\varphi^2 + \psi^2 = r_{l-1}^2$ liegen. Bei der gegebenen Einteilung des Zustandsraums im Elementargebiete folgt notwendig, daß zu jeder Gruppe die gleiche Anzahl von Elementargebieten gehören (s. auch Fig. 2, welche die $\alpha\varphi$-Ebene des Zustandsraumes darstellt).

Figur 2.



Die Summe aller Volumina der zu einer Gruppe gehörigen Elementargebiete ist gleich dem Volumen des Ringkörpers, welcher von den Zylinderflächen $\varphi^2 + \psi^2 = r_l^2$ und $\varphi^2 + \psi^2 = r_{l-1}^2$ und den beiden Ebenen $a = 0$ und $a = 2\pi$ begrenzt wird. Da nun zu einer Gruppe gleich viel Elementargebiete gehören und andererseits die Elementargebiete alle das gleiche Volumen haben (s. S. 26), so folgt hieraus, daß die Volumina aller eben beschriebenen Ringkörper einander gleich sein müssen. Das kann aber, da alle Ringkörper die gleiche Höhe haben, nur sein, wenn ihre Grundflächen, d. h. wenn die Inhalte $\bar{h}_1, \bar{h}_2, \ldots \bar{h}_l, \ldots$ der Ringflächen einander gleich sind. Wir kommen also zu dem Resultat, daß bei der vorgegebenen Einteilung des Zustandsraumes in Elementargebiete alle Ringflächen 1, 2, ... l ... ... denselben Flächeninhalt $\bar{h}$ haben müssen. Es gilt also:

$$
\begin{aligned}
r_l^2\pi - r_{l-1}^2\pi &= \bar{h}\\
r_{l-1}^2\pi - r_{l-2}^2\pi &= \bar{h}\\
&\vdots\\
r_1^2\pi - r_0^2\pi &= \bar{h}
\end{aligned}
\tag{19a}
$$

Addieren wir diese Gleichungen und beachten daß $r_0 = 0$ ist, so folgt für die Größe des Radius r_l der Wert

$$r_l^2 = \frac{l\bar{h}}{\pi} \tag{20}$$

Andererseits ist nach (19) und (16)

$$r_l^2 = 2K \cdot U_l \tag{21}$$

wo U_l die Energie bedeutet, welche nach den Gleichungen (19) und (16) dem Radius r_l zugehört. Gleichung (20) läßt sich also auch schreiben:

$$U_l = \frac{l\bar{h}}{2K\pi} \tag{22}$$

Das Volumen eines Elementargebietes p ist bei der gegebenen Form der Elementargebiete:

$$F' = (a_p - a_{p-1}) \cdot \bar{h} \tag{23}$$

wo $a_p - a_{p-1}$ die Höhe des Elementargebietes p ist.

Die Integration in Gleichung (18) läßt sich jetzt leicht ausführen. Mit Rücksicht darauf, daß die Grenzen der Elementargebiete in der $\varphi\psi$-Ebene Kreise um den Nullpunkt sind (s. Fig. 1), führen wir in dieser Ebene die Polarkoordinaten $r = \sqrt{\varphi^2 + \psi^2}$ und ω ein. Nach (16) und (19) wird $r = \sqrt{2KU}$. Ein kleines Flächenelement in der $\varphi\psi$-Ebene ist dann gleich $\sqrt{2KU} \cdot d\left(\sqrt{2KU}\right) \cdot d\omega$. Dann wird Gleichung (18)

$$E_p = \frac{N_p}{F'} \iiint U\sqrt{2KU} \cdot d\left(\sqrt{2KU}\right) \cdot d\omega \cdot da\,.$$

Zu integrieren ist über r von r_{l-1} bis r_l, das heißt nach (21): über $\sqrt{U}$ von $\sqrt{U_{l-1}}$ bis $\sqrt{U_l}$, — über ω von 0 bis 2π und über a von a_{p-1} bis a_p. Führt man die Integration aus, so ergibt sich

$$E_p = \frac{N_p K\pi}{F}(U_l^2 - U_{l-1}^2)\ (a_p - a_{p-1})$$

und durch Einsetzung der Werte von U_l und U_{l-1} aus (22) und unter Berücksichtigung der Gleichung (23):

(24) $$E_p = \frac{N_p \bar{h}}{2\pi K}\left(l - \frac{1}{2}\right)$$

oder, wenn wir in Analogie mit den Gleichungen (8) $\frac{N_p}{N} = w_p$ setzen:

(25) $$E_p = \frac{N w_p \cdot \bar{h}}{2\pi K}\left(l - \frac{1}{2}\right)$$

Diese Gleichung gibt uns die Energie E_p des Elementargebietes p als Funktion der Verteilungsdichte w_p der Molekeln in dem Elementargebiet. Das l in der Gleichung ist eine Funktion von p. l bleibt konstant, solange p Zahlen durchläuft, die zu der Gruppe l gehören, nimmt aber, sobald p eine zu einer anderen Gruppe gehörige Zahl erhält, die Nummer dieser Gruppe an.

Die Zahl s der zu einer Gruppe gehörigen Elementargebiete ist nach S. 29 die gleiche für alle Gruppen.

Charakteristisch an der Gleichung (25) ist, daß sie, ausgenommen die Nummer p, frei von allen Größen ist, die irgendwie mit der Variablen a zusammenhängen. Sowohl $\bar{h}$, der Inhalt der Ringflächen, wie l, die Nummer der Gruppe l, oder was auf dasselbe herauskommt, die Nummer der Ringfläche l, beziehen sich auf die φ, ψ-Ebene. Sogar in der Konstanten $2\pi K$ ist nichts, was von a herrührte.

In der Tat erhält man eine ganz analoge Gleichung, wenn man die Spezialisierung noch weiter treibt, und anstatt wie es hier geschehen ist, an dem dreidimensionalen Raum a, φ, ψ — an der Projektion des Zustandsraumes a, β, φ, ψ in den a, φ, ψ-Raum — die Betrachtung an einem zweidimensionalen Raum φ, ψ durchführt — an der Projektion der Elementargebiete des Zustandsraumes a, β, φ, ψ auf die Ebene φ, ψ. Die Ringflächen in Fig. 1 sind jetzt die Elementargebiete. Behält man die vorige Nummerierung der Ringflächen, 1, 2, ... l ... bei, so erhält man für die Energie E_l eines Elementargebietes l die Gleichung

(26) $$E_l = \frac{w_l \cdot \bar{h}}{2\pi K}\left(l - \frac{1}{2}\right).$$

Der einzige Unterschied gegen (25) ist der, daß in w_p an Stelle von $p\ l$ getreten ist. Dieser Unterschied läßt sich besser so formulieren: während die Anzahl der zu einer Gruppe gehörigen Elementargebiete bei der Betrachtung des α, φ, ψ-Raumes gleich s war, ist diese Anzahl bei der Betrachtung der φ, ψ-Ebene gleich 1 oder gleich s^0. Diese Anzahl ist also wieder für jede Gruppe dieselbe.

Auf Grund dieser Bemerkungen gelingt nun leicht die Verallgemeinerung der Gleichung (25) auf den vierdimensionalen Raum. Ein Elementargebiet n in dem vierdimensionalen Raum α, β, φ, ψ soll begrenzt sein von zwei Räumen $\alpha = \text{konst}$, zwei Räumen $\beta = \text{konst}$ und zwei Räumen $\varphi^2 + \psi^2 = \text{konst}$. Diese Begrenzung ist ganz analog der früher, S. 28, für das dreidimensionale Elementargebiet angenommenen. Man wird ganz die analogen Schlüsse ziehen können, wie die, welche zur Gleichung (25) führten, und so die Gleichung erhalten:

$$E_n = \frac{N w_n \bar{h}}{2\pi K}\left(l - \frac{1}{2}\right) \tag{27}$$

E_n ist die Energie des Elementargebietes n; w_n die Verteilungsdichte im Elementargebiete n des Zustandsraumes α, β, φ, ψ. $\bar{h}$ und K haben dieselbe Bedeutung wie in Gleichung (25). l ist die Nummer der Gruppe, zu welcher das Elementargebiet n gehört. Eine Gruppe wird von allen den Elementargebieten gebildet, deren Projektionen auf die φ, ψ-Ebene die Ringfläche l bedecken (s. Fig. 1), oder, die zwischen den Räumen $\varphi^2 + \psi^2 = r_l^2$ und $\varphi^2 + \psi^2 = r_{l-1}^2$ liegen. [Diese Definition der Gruppe ist der für die Gruppe des dreidimensionalen Raumes α, φ, ψ auf S. 29 gegebenen vollkommen analog. — Beim dreidimensionalen Raum α, φ, ψ verliefen die Projektionsstrahlen alle parallel der α-Achse. Beim Raum α, β, φ, ψ dagegen verlaufen diese Strahlen parallel der α, β-Ebene, haben aber in einer solchen zur α, β-Ebene parallelen Ebene noch alle möglichen Richtungen]. Die Anzahl q_l der zu einer Gruppe l gehörigen Elementargebiete ist für alle Elementargebiete dieselbe.

Eine Gruppe l enthält natürlich in dem vierdimensionalen Raum eine größere Zahl von Elementargebieten, wie die Gruppe l in dem früher betrachteten dreidimensionalen α, φ, ψ und in dem zweidimensionalen φ, ψ. In der φ, ψ-Ebene war diese

Anzahl gleich s^0, im α, φ, ψ-Raum gleich s^1. Im α, β, φ, ψ-Raum wird sie, da α und β denselben Variabilitätsbereich haben, gleich s^2 sein. Bei den folgenden Schlüssen werden wir jedoch allein davon Gebrauch machen, daß zu jeder Gruppe l die gleiche Anzahl von Elementargebieten gehört, daß also $q_1 = \ldots q_l = \ldots q$ ist.

Aus (27) folgt schließlich die gesuchte Gesamtenergie des ganzen Systems durch Summation über die einzelnen Elementargebiete: $E = \Sigma E_n$, also nach (27)

$$E = \frac{N\bar{h}}{2\pi K} \sum_{n=1}^{n=\infty} \left(l - \frac{1}{2}\right) w_n \tag{28}$$

l ist darin eine Funktion von n. l bleibt solange konstant als n Zahlen durchläuft, welche zu der Gruppe l gehören, nimmt aber, sobald n eine zu einer anderen Gruppe gehörige Zahl erhält, die Nummer dieser Gruppe an. Die Anzahl der Zahlen n, für die l konstant bleibt, ist gleich q und für alle l dieselbe.

Mit Gleichung (28) ist jetzt auch die Energie des Systems als Funktion des makroskopischen Zustandes, als Funktion der w_n gegeben, nachdem früher schon durch Gleichung (9) die Entropie als Funktion desselben Zustandes dargestellt war und es lassen sich nun die Operationen der Gleichung (14) ausführen. Gleichung (14) auf (9) und (28) angewandt, ergibt die Gleichungen:

$$\sum_{n=1}^{\infty} (\log w_n + 1) \cdot \delta w_n = 0 \tag{29}$$

und

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left(l - \frac{1}{2}\right) \delta w_n = 0 \,. \tag{30}$$

Jedoch sind dies nicht die einzigen einschränkenden Bedingungen, welche w_n bei der unendlich kleinen Zustandsänderung δ (Gleichung 14) des Systems zu erfüllen hat. Es muß vielmehr bei dieser Zustandsänderung, da das System hierbei vollkommen abgeschlossen sein sollte (s. S. 24), selbstverständlich auch die Gesamtanzahl N der Molekeln konstant bleiben. Da nun $N = \Sigma N_n^l$ oder nach (8)

$$N = N \sum_{n=1}^{\infty} w_n \tag{31}$$

ist, so ergibt diese Bedingung die Gleichung

$$\Sigma \delta w_n = 0 \tag{32}$$

welche gleichzeitig mit (29) und (30) gelten muß.

Aus (29), (30) und (32) folgt:

$$\log w_n + \mathfrak{a}\, l + \text{konst} = 0$$

oder

$$w_n = \mathfrak{a} \cdot c^l. \tag{33}$$

Die Gleichung gibt an, wie groß im Gleichgewichtszustand die Verteilungsdichte w_n der Molekeln in einem beliebigen Elementargebiete n ist.

Die Werte der beiden Konstanten a und c ergeben sich durch Einsetzung von (33) in (28) und (31). Man erhält:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \mathfrak{a} \cdot c^l = 1 \tag{34}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left(l - \frac{1}{2}\right) \mathfrak{a} \cdot c^l = E \cdot \frac{2\pi K}{\hbar} \tag{35}$$

Zu summieren ist über n von 1 bis ∞. Für eine bestimmte Anzahl q von Zahlen n bleibt l konstant. Diese Anzahl q ist für alle l gleichgroß. Man kann danach (34) und (35) auch schreiben

$$\mathfrak{q} \cdot \sum_{l=1}^{\infty} \mathfrak{a} \cdot c^l = 1 \qquad \mathfrak{q} \cdot \sum_{l=1}^{\infty} \left(l - \frac{1}{2}\right) \mathfrak{a} \cdot c^l = \frac{E \cdot 2\pi K}{\hbar}$$

Zu summieren ist jetzt über l von 1 bis ∞. Führt man die Summation aus, so ergeben sich die Konstanten a und c als:

$$a = \frac{1}{\mathfrak{q}} \left(\frac{2\frac{N\hbar}{2K\pi}}{2E - \frac{N\hbar}{2K\pi}} \right), \quad c = \frac{2E - \frac{N\hbar}{2K\pi}}{2E + \frac{N\hbar}{2K\pi}} \tag{36}$$

Setzt man diese Werte von a und c und den aus den Gleichungen (22), (16) und (13) sich ergebenden Wert von l:

$$l = \frac{K^2\pi}{\hbar} \left(\dot{\alpha}_l^2 + \dot{\beta}_l^2 \right)$$

in Gleichung (33) ein, so erhält man für w_n den Ausdruck:

$$w_n = \frac{1}{\mathfrak{q}} \left(\frac{2\frac{N\hbar}{2K\pi}}{2E - \frac{N\hbar}{2K\pi}} \right) \cdot e^{\frac{K^2 \cdot \pi}{\hbar} \cdot \left(\dot{\alpha}_l^2 + \dot{\beta}_l^2 \right) \cdot \log \left(\frac{2E - \frac{N\hbar}{2K\pi}}{2E + \frac{N\hbar}{2K\pi}} \right)} \tag{37}$$

w_n ist unabhängig von α und β. Das heißt: die Richtungen der Molekeln, als welche man etwa die Richtungen der Momente nehmen kann, verteilen sich im Gleichgewichtszustand des Systems gleichmäßig auf alle Richtungen des Raumes. w_n hat

weiter nach Gleichung (37) für alle Elementargebiete, welche zur Gruppe l gehören, denselben Wert, weil für alle Zahlen n, welche zu dieser Gruppe gehören, l also auch $\dot{\alpha}_l^2 + \dot{\beta}_l^2$ konstant bleibt. Das heißt: auf jede Richtung des Raumes kommt im Gleichgewichtszustand dieselbe Anzahl von Molekeln dieser Raumrichtung mit der Vektorgeschwindigkeit $\mathfrak{g} = \sqrt{\dot{\alpha}^2 + \dot{\beta}^2}$.

Die durch Gleichung (37) angegebene Geschwindigkeitsverteilung bezieht sich nach der Form, welche wir den Elementargebieten gegeben hatten, auf die Vektorgeschwindigkeiten $\sqrt{\dot{\alpha}^2 + \dot{\beta}^2}$. Der Logarithmus in dieser Gleichung hat in jedem Falle einen negativen Wert. Das Gesetz für die Geschwindigkeitsverteilung der Molekeln, bezogen auf die Vektorgeschwindigkeiten der Rotation, ist demnach ähnlich dem Maxwellschen Gesetz, welches sich in der Form schreiben läßt

$$w = b_1 \cdot d\left[K^2 \left(\sqrt{\dot{\alpha}^2 + \dot{\beta}^2}\right)^2 \cdot \bar{h}\right] \cdot e^{-b_2 (\dot{\alpha}^2 + \dot{\beta}^2)} \tag{38}$$

wo b_1 und b_2 von der Energie E abhängige Konstante sind. Das Glied $d\left[K^2 \left(\sqrt{\dot{\alpha}^2 + \dot{\beta}^2}\right)^2 \cdot \pi\right]$ entspricht dem Faktor h im Zähler der Gleichung (37), wird aber nach (19a), (19) und (13) erst gleich $\bar{h}$, wenn man die Grenzen des betrachteten Geschwindigkeitsintervalles d gleich $\sqrt{\dot{\alpha}_l^2 + \dot{\beta}_l^2}$ und $\sqrt{\dot{\alpha}_{l-1}^2 + \dot{\beta}_{l-1}^2}$ macht. Hieraus ergibt sich ein wesentlicher Unterschied gegen das Maxwellsche Gesetz. Das Maxwellsche Gesetz gilt für jedes beliebige Geschwindigkeitsintervall. Die Gleichung (37) dagegen gibt nur über das Intervall $\sqrt{\dot{\alpha}_l^2 + \dot{\beta}_l^2}$ und $\sqrt{\dot{\alpha}_{l-1}^2 + \dot{\beta}_{l-1}^2}$ Auskunft, wieviel Molekeln eine in diesem Intervall liegende Geschwindigkeit haben. Fragt man nach der Verteilung in einem kleineren dazwischenliegenden Intervall, so tritt als Ergänzung die Hypothese der elementaren Unordnung ein, welche fordert, daß die Molekeln innerhalb eines Elementargebietes gleichmäßig verteilt sind. In einem jeden solchen innerhalb des größeren gelegenen Intervalles ändert sich also die Verteilung w nicht, um dann plötzlich bei Überschreitung der Grenze des Elementargebietes, bei Überschreitung des Geschwindigkeitswertes $\sqrt{\dot{\alpha}_l^2 + \dot{\beta}_l^2}$ von dem nach (37) zu $\dot{\alpha}_l^2 + \dot{\beta}_l^2$ gehörigen auf den zu $\dot{\alpha}_{l-1}^2 + \dot{\beta}_{l-1}^2$ gehörigen Wert zu springen. Nach dem Maxwellschen Gesetz dagegen ändert sich w stetig mit stetig wachsendem $\sqrt{\dot{\alpha}^2 + \dot{\beta}^2}$.

Für die Entropie S des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht erhält man aus (9) in Verbindung mit (33) und (36) den Ausdruck

$$(39)\quad S = kN\left\{\left(\frac{E\cdot 2\pi K}{N\bar{h}}+\frac{1}{2}\right)\cdot\log\left(\frac{E\cdot 2\pi K}{N\bar{h}}+\frac{1}{2}\right)-\left(\frac{E\cdot 2\pi K}{N\bar{h}}-\frac{1}{2}\right)\cdot\log\left(\frac{E\cdot 2\pi K}{N\bar{h}}-\frac{1}{2}\right)\right\}+kN\log q$$

q ist darin eine Konstante. Es ist die Zahl der zu einer Gruppe gehörigen Elementargebiete, nach der Quantentheorie eine ganz bestimmte Zahl. Doch wird diese Zahl in folgendem keine Rolle mehr spielen.

Wendet man schließlich auf diesen Ausdruck für S die Gleichung (15) an, so findet man

$$(40)\quad E = \frac{N\bar{h}}{2\pi K}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\frac{\bar{h}}{2\pi K k T}}-1}\right).$$

Diese Gleichung gibt uns den gesuchten Zusammenhang zwischen der Rotationsenergie unseres Systems und der Temperatur. Er unterscheidet sich, wie man sieht, wesentlich von dem aus der klassischen Theorie geforderten: $E = NkT$.

Gleichung (40) hat eine ganz analoge Form wie die *Planck*'sche Gleichung für den Zusammenhang der Energie und der Temperatur eines Systems von N linearen elektrischen Oszillatoren mit der Schwingungszahl ν:

$$(41)\quad E = Nh\nu\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}\right).$$

N bedeutet in beiden Gleichungen die Anzahl der Elemente, aus denen sich das betreffende System zusammensetzt — einerseits Molekeln, andererseits Oszillatoren —, K das Trägheitsmoment der Molekeln, ν die Schwingungszahl der Oszillatoren, k die universelle Entropiekonstante der allgemein gültigen Gleichung (6). $\bar{h}$ ist der Inhalt der Ringflächen in der φ, ψ-Ebene des Zustandsraumes des Molekularsystems, h der Flächeninhalt der Elementargebiete des Oszillatorensystems. Wie sich die Größen der beiden Flächeninhalte zueinander verhalten, darüber

läßt sich von vorneherein nichts aussagen. Man kommt aber zu einer gewissen Beziehung zwischen den Größen $\bar{h}$ und h, wenn man ihre Dimensionen betrachtet. Die Dimension von h ist nach *Planck*[1]):

$$[h] = [\text{Energie} \cdot \text{Zeit}] = [\text{Wirkung}].$$

Die Dimension von $\bar{h}$ ist:

$$[\bar{h}] = [d\varphi \cdot d\psi]$$

oder nach (13):

$$[\bar{h}] = [K^3 \cdot d\dot{\alpha}\, d\dot{\beta}]$$

und schließlich aus (12):

$$[\bar{h}] = [\text{Energie} \cdot \text{Zeit}]^3 = [\text{Wirkung}]^3.$$

Da h, das elementare Wirkungsquantum, eine universelle Konstante ist, so darf man aus diesen Dimensionsbetrachtungen schließen, daß $\bar{h} = h^2$ ist, wobei also für h der aus (41) folgende Wert einzusetzen ist, und Gleichung (40) wird nun:

$$E = \frac{Nh^3}{2\pi K}\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{h^3}{2\pi K kT}} - 1}\right). \tag{42}$$

---

§ 5.

Aus der Energie des Systems B, Gleichung (42) berechnet sich nach S. 22 die Energie des Systems A mit drei Freiheitsgraden zu:

$$U = \frac{3}{2}\frac{Nh^3}{2\pi K}\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{h^3}{2\pi K \cdot kT}} + 1}\right). \tag{43}$$

Setzt man schließlich diesen Ausdruck für die Energie in Gleichung (11) ein, so erhält man:

$$\chi = \frac{\mathfrak{J}_0^2 m}{3R} \cdot \frac{2\pi K k}{h^3} \cdot 4\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{e^{\frac{h^3}{2\pi K kT}} + 1}\right). \tag{44}$$

---

1) *M. Planck* a. a. O. S. 136.

Diese Gleichung gibt nun keine befriedigende Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Kamerlingh Onnes*.

In Tabelle II enthält Spalte 1 die Temperatur, Spalte 2 die beobachteten Werte von χ, Spalte 3 die aus Gleichung (44) berechneten Werte von χ und Spalte 4 die Abweichung der berechneten von den beobachteten Werten in Prozent. Die beiden verfügbaren Konstanten der Gleichung sind aus den Werten von χ für $T = 20{,}1^0$ und $T = 169{,}6^0$ bestimmt. Die berechneten Werte weichen, wie man sieht, erheblich von den beobachteten ab.

Tabelle II: Gleichung (44). Wasserfreies Mangansulfat, $Mn\,SO_4$.

T	$\chi_{beob} \cdot 10^6$	$\chi_{ber} \cdot 10^6$	$\frac{100\,(\chi_{beob} - \chi_{ber})}{\chi_{beob}}$
293,9	87,8	84,1	+ 4,2
169,6	144,2	144,0	≡ 0
77,4	274,8	295,8	— 8,0
64,9	314,5	341,7	— 8,7
20,1	603	603	≡ 0
17,8	627	612	+ 2,3
14,4	636	622	+ 2,3

Konstanten der Gleichung (44): $4 \cdot \frac{I_0^2\, m}{3R} = 4 \cdot 24300 \cdot 10^6$; $\frac{2\pi K \cdot k}{h^2} = 0{,}0126$.

Es gelingt jedoch jetzt in einfacher Weise, eine Gleichung zu finden, welche die Beobachtungen befriedigend genau darstellt, indem man sich auf eine in den Annalen erschienene Abhandlung von *Einstein* und *Stern*[1]) stützt.

Planck erhält die Gleichung für den Zusammenhang zwischen Energie und Temperatur des Oszillatorensystems, indem er auf das System von Oszillatoren, welche durch Strahlung gegenseitig ihre Energie austauschen, die Hypothese der Endlichkeit der Elementargebiete des Zustandsraumes anwendet.

Er erhält als eine Folgerung seiner Theorie, wie aus (41) zu ersehen ist, daß die Oszillatoren beim Nullpunkt der absoluten Temperatur eine Energie besitzen müssen, deren Wert $E_{T=0} = \frac{Nh\nu}{2}$ ist.

Einstein und *Stern* haben gezeigt, daß man die *Planck*sche Gleichung in ihren für die Strahlungstheorie wesentlichen

1) *A. Einstein* und *O. Stern*, Ann. d. Phys. 40, 551, 1913.

Teilen auch umgekehrt allein auf Grund der Annahme einer Nullpunktsenergie ableiten kann, indem man sonst in allem die Regeln der klassischen statistischen Mechanik bestehen läßt.

Jedoch ergibt die Theorie von *Einstein* und *Stern* insofern eine etwas andere Gleichung, als für die Nullpunktsenergie der doppelte Wert der *Planck*'schen Nullpunktsenergie angenommen werden muß. Die aus der Theorie von *Einstein* und *Stern* folgende Gleichung für den Zusammenhang der Energie und Temperatur des Oszillatorensystems lautet

$$E = N h \nu \left(1 + \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right) \tag{45}$$

Da nun die Gleichung (40) für den Zusammenhang der Energie und der Temperatur des Systems von rotierenden Molekeln auf Grund derselben Sätze und in ähnlicher Weise wie die *Planck*'sche Gleichung abgeleitet ist, ist es gewiß nicht ganz unmotiviert, zu vermuten, daß die Theorie von *Einstein* und *Stern* sich in irgend einer Weise auch auf unser System ausdehnen läßt.

Wir nehmen also an, daß es möglich ist, auch die Gleichung (40) auf Grund allein der Annahme einer Nullpunktsenergie abzuleiten. Es möge sich aber wieder die so abgeleitete Gleichung von der aus der *Planck*'schen Hypothese der Endlichkeit der Elementargebiete gewonnenen Gleichung (40) in der Beziehung unterscheiden, daß aus ihr die doppelte Nullpunktsenergie folgt wie aus der *Planck*'schen Gleichung.

Es möge sich also aus der Annahme der Nullpunktsenergie für den Zusammenhang der Energie und der Temperatur des hier betrachteten Systems die Gleichung ergeben

$$E = \frac{N \bar{h}}{2 \pi K} \left(1 + \frac{1}{e^{\frac{\bar{h}}{2 \pi K k T}} - 1} \right) \tag{46}$$

welche jetzt an Stelle von (40) tritt. Dann erhält man an Stelle von (43) die Gleichung

$$U = \frac{3}{2}\frac{N h^2}{2\pi K}\left(1 + \frac{1}{e^{\frac{h^2}{2\pi k \cdot K \cdot T}} - 1}\right) \tag{47}$$

Setzt man schließlich diesen Ausdruck von U in Gleichung (11) ein, so ergibt sich

$$\chi = \frac{\mathfrak{J}_0^2 m}{3R} \cdot \frac{2\pi K \cdot k}{h^2}\left(1 - \frac{1}{e^{\frac{h^2}{2\pi K \cdot k \cdot T}}}\right) \tag{48}$$

---

§ 6.

Nachdem ich die vorstehenden Überlegungen ausgeführt hatte, fand ich, daß schon *Oosterhuis*[1]) die Quantentheorie herangezogen hatte, um die Abweichung des Suszeptibilitätsverlaufs paramagnetischer Körper bei tiefen Temperaturen von dem durch das *Curie*'sche Gesetz geforderten Verlauf zu erklären.

Der von *Oosterhuis* beschrittene Weg ist insofern ähnlich dem in dieser Arbeit benutzten, als auch *Oosterhuis* annimmt, daß die Beziehung zwischen Suszeptibilität und kinetischer Energie der Rotation durch die Gleichung $\chi = \frac{\text{konst}}{U}$ richtig wiedergegeben wird (s. Gleichung (11)), daß aber an Stelle des klassischen Zusammenhangs zwischen Energie und der Temperatur ein neuer aus der Quantentheorie abzuleitender zu setzen ist. Nun ist von *Einstein* und *Stern*[2]) auf einem Wege, der von dem in dieser Arbeit benutzten gänzlich verschieden ist, für einen zweiatomigen (unmagnetischen) Körper ein solcher Zusammenhang abgeleitet worden. Er lautet

$$U = h\sqrt{2\nu_0 \frac{U}{h}}\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{h\sqrt{2\nu_0 \frac{U}{h}}}{kT}} - 1}\right) \tag{49}$$

---

1) *E. Oosterhuis,* Phys. Z. 15. Sept. 1913. *Leiden,* Comm. Suppl. Nr. 31.
2) *A. Einstein* und *O. Stern* a. a. O.

wo

$$\nu_0 = \frac{h}{4\pi^2 K} \tag{50}$$

ist. h, k und K haben hierin dieselbe Bedeutung wie in den früheren Gleichungen. Diese Gleichung übernimmt *Oosterhuis* und erhält also für die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur folgendes Gleichungssystem:

$$(51)\quad \begin{cases} \chi = \dfrac{\text{konst}}{U} & (51\,a) \\ U = h\sqrt{2\nu_0 \dfrac{U}{h}}\left(\dfrac{1}{2} + \dfrac{1}{e^{\frac{h\sqrt{2\nu_0 \frac{U}{h}}}{kT}} - 1}\right) & (51\,b) \end{cases}$$

Gleichung (51 b) ist nicht nach U auflösbar, und man kann infolgedessen auf diese Weise keine einheitliche Zustandsgleichung angeben[1]).

Die folgenden Tabellen gestatten einen Vergleich, inwieweit die aus der Gleichung von *Oosterhuis* (51) und die aus meiner Gleichung (48) sich ergebenden Werte von χ mit den beobachteten übereinstimmen. Die beiden Substanzen, auf welche sich die angegebenen Werte beziehen, sind dieselben, welche *Oosterhuis* zur Prüfung seiner Gleichung benutzt.

---

1) Die Gleichung von *Einstein* ist unter der Annahme abgeleitet worden, daß die zweiatomige Molekel nur mit zwei Freiheitsgraden rotiert. Um die Anwendung dieser Gleichung auf einen beliebigen Körper, dessen Molekeln im allgemeinen drei Freiheitsgrade der Rotation besitzen, zu rechtfertigen, spricht *Oosterhuis* die Ansicht aus, daß die Suszeptibilität nur von der Rotation um die auf der Richtung des Momentes senkrecht stehenden Achsen abhängt. Ich kann mich dieser Ansicht nicht anschließen. Jedoch wird man trotzdem die Gleichung von *Einstein* und *Stern* auch auf Körper anwenden können, deren Molekeln mit drei Freiheitsgraden rotieren, und dies zwar mit demselben Rechte, wie hier die Energiegleichung des Systems B auch als gültig für das System A (Gleichung (43)) angesehen wurde. Voraussetzung ist nur, daß die Trägheitsmomente der Molekeln nach allen Richtungen gleich sind.

Tabelle III. Wasserfreies Mangansulfat, $Mn\,SO_4$.

		Oosterhuis Gleichung (51)		Neue Gleichung (48)		*Curies* Konstante
T	$\chi_{beob} \cdot 10^6$	$\chi_{ber} \cdot 10^6$	$\frac{100 \cdot (\chi_{beob} - \chi_{ber})}{\chi_{beob}}$	$\chi_{ber} \cdot 10^6$	$\frac{100 \cdot (\chi_{beob} - \chi_{ber})}{\chi_{beob}}$	$\chi_{beob} \cdot T \cdot 10^6$
293,9	87,8	86,3	+ 1,7	87,1	+ 0.7	25 800
169,6	144,2	145,4	— 0,8	144,2	≡ 0	24 660
77,4	274,8	284,0	— 3,3	278,0	— 1,2	21 270
64,9	314,5	325,7	— 3,5	317,3	— 0,8	20 410
20,1	603	603	≡ 0	603	≡ 0	12 120
17,8	627	619	+ 1,3	626	+ 0,2	11 160
14,4	636	628	+ 1,3	657,8	— 3,0	9 158

Konstanten der Gleichung (48): $\frac{I_0^2 m}{3R} = 27350 \cdot 10^6$; $\frac{2\pi K k}{h^2} = 0{,}0258$.

Die erste Spalte der Tabelle enthält die Temperaturen, die zweite die beobachteten Werte von χ, die dritte die aus den *Oosterhuis*'schen Gleichungen (51) berechneten Werte, die vierte die Abweichungen dieser Werte von den beobachteten in Prozent. Spalte 5 und 6 geben die analogen Daten für die Gleichung (49). In der letzten Spalte sind noch einmal (wie in Tabelle I) die Werte von $\chi_{beob} \cdot T$ angegeben, welche ein Maß für die Abweichung vom *Curie*'schen Gesetz geben. Die Zahlen in Spalte 1, 2, 3, 4 und 7 sind aus der *Oosterhuis*'schen Arbeit übernommen.

Um einen guten Vergleich mit den *Oosterhuis*'schen Werten zu ermöglichen, sind in dieser Tabelle zunächst die Werte der beiden verfügbaren Konstanten in Gleichung (48) so bestimmt, daß ähnlich wie bei *Oosterhuis* die berechneten Werte von χ für $T = 20{,}1^0$ und $T = 169{,}6^0$ mit den beobachteten ungefähr übereinstimmen. Die Übereinstimmung ist offenbar schon hier eine bessere wie bei *Oosterhuis*.

Indem die Rücksicht auf den zuvorigen Vergleich mit *Oosterhuis* aufgegeben wird, ist in Tabelle IV, die sich auf dieselbe Substanz bezieht, für die Gleichung (48) die Berechnung der χ-Werte noch einmal ausgeführt, jedoch mit etwas anderen frei, aber möglichst passend gewählten Konstanten, welche die Gleichung (48) in noch bessere Übereinstimmung mit den Beobachtungen bringt.

Tabelle IV. Wasserfreies Mangansulfat, $Mn\,SO_4$.

		Oosterhuis Gleichung (51)		Neue Gleichung (48)		*Curies* Konstante
T	$\chi_{beob} \cdot 10^6$	$\chi_{ber} \cdot 10^6$	$\frac{100 \cdot (\chi_{beob} - \chi_{ber})}{\chi_{beob}}$	$\chi_{ber} \cdot 10^6$	$\frac{100 (\chi_{beob} - \chi_{ber})}{\chi_{beob}}$	$\chi_{beob} \cdot T \cdot 10^6$
293,9	87,8	86,3	+ 1,7	87,8	— 0,6	25 800
169,6	144,2	145,4	— 0,8	144.7	— 0,4	24 660
77,4	274,8	284,0	— 3,3	278,2	— 1,2	21 270
64,9	314,5	325,7	— 3,5	317,2	— 0,9	20 410
20,1	603	603	≡ 0	596	+ 1,1	12 120
17,8	627	619	+ 1,3	618	+ 1,4	11 160
14,4	636	628	+ 1,3	648	— 1,9	9 158

Konstanten der Gleichung (48): $\frac{I_0^2 m}{3 R} = 27550 \cdot 10^6$; $\frac{2 \pi K k}{h^2} = 0{,}0251$.

Die folgende Tabelle bezieht sich auf kristallisiertes Mangansulfat. Die Bezeichnungen sind analog denen der Tabelle IV.

Tabelle V. Kristallisiertes Mangansulfat, $Mn\,SO_4 \cdot 4\,H_2O$.

		Oosterhuis Gleichung (51)		Neue Gleichung (48)		*Curies* Konstante
T	$\chi_{beob} \cdot 10^6$	$\chi_{ber} \cdot 10^6$	$\frac{100 (\chi_{beob} - \chi_{ber})}{\chi_{beob}}$	$\chi_{ber} \cdot 10^6$	$\frac{100 (\chi_{beob} - \chi_{ber})}{\chi_{beob}}$	$\chi_{beob} \cdot T \cdot 10^6$
288,7	66,3	66,3	≡ 0	66,3	0,0	19 140
169,6	111,5	112,6	— 0,9	112,5	— 0,9	18 910
77,4	247	245	+ 0,8	245,0	+ 0,8	19 120
70,5	270	268	+ 0,7	268,5	+ 0,6	19 030
64,9	292	291	+ 0,4	291,3	+ 0,2	18 950
20,1	914	904	+ 1,1	908,3	+ 0,6	18 370
17,8	1021	1015	+ 0,6	1019	+ 0,2	18 170
14,4	1233	1231	+ 0,2	1243	— 0,8	17 760

Konstanten der Gleichung (48): $\frac{I_0^2 m}{3 R} = 19215 \cdot 10^6$; $\frac{2 \pi K k}{h^2} = 0{,}483$.

Kristallisiertes Mangansulfat ist wegen seiner viel geringeren Abweichungen vom *Curie*'schen Gesetz (s. die letzte Spalte der Tabelle V) zur Prüfung der Theorie weit weniger geeignet wie wasserfreies Mangansulfat. Deshalb wurden auch früher (Tabelle II S. 38) die aus der Gleichung (44) für kristallisiertes Mangansulfat folgenden Werte von χ nicht mehr berechnet, weil schon aus

Tabelle II deutlich ersichtlich ist, daß diese Gleichung keine Übereinstimmung mit den Beobachtungen gibt.

Ersichtlich gibt Gleichung (48) die beste Übereinstimmung mit den Beobachtungen. *Kamerlingh Onnes* gibt den wahrscheinlichen Fehler in seinen Versuchen mit etwa 1% an. Eine vollkommene Übereinstimmung von Theorie und Erfahrung würde darnach auch durch die Gleichung (48) noch nicht erreicht sein, insofern als der Wert von χ für die tiefste Temperatur $T = 14{,}4$ den erlaubten Fehler noch übersteigt. Indessen wird man die Abweichungen als nicht sehr erheblich bezeichnen können.

Als Erklärung für diese Abweichungen würde man vielleicht angeben, daß in Wirklichkeit das Trägheitsmoment der Molekeln nicht, wie bei der Ableitung der Gleichung (48), angenommen werden mußte, für alle Achsenrichtungen gleichgroß ist. Man könnte auch z. B. daran denken, daß bei sehr tiefen Temperaturen das Moment der Molekeln nicht mehr, wie es *Langevin* bei seiner Theorie annimmt (s. S. 7), konstant bleibt.

Den *Oosterhuis*'schen Gleichungen (51) liegt die *Planck*sche Nullpunktsenergie zu Grunde[1]). Es ist nun interessant, daß diese Gleichungen dem Sinne und der relativen Größe nach genau dieselben Abweichungen ergeben wie Gleichung (44), welche auch die *Planck*'sche Nullpunktsenergie enthält. Dies zeigen Spalte 3 und 4 der Tabelle VI, in der noch einmal die prozentualen Abweichungen der aus den verschiedenen Gleichungen (44), (51) und (48) folgenden Werte von χ von dem beobachteten χ zusammengestellt sind. Absolut genommen ist die Größe der Abweichungen in beiden Fällen nicht dieselbe. Dies ist jedoch auch gar nicht zu erwarten, da bei der Ableitung der Gleichung (51b) von *Einstein* die Annahme gemacht wird, daß bei einer bestimmten Temperatur alle Molekeln dieselbe Rotationsgeschwindigkeit besitzen, dagegen Gleichung (48) in dieser Arbeit ohne irgendwelche beschränkende Voraussetzungen hierüber abgeleitet wurde.

---

1) s. die Ableitung der Gleichung (51b) in der früher zitierten Arbeit von *A. Einstein* und *O. Stern*.

Tabelle VI. Wasserfreies Mangansulfat, $Mn\,SO_4$.

		Gleichung (44)	*Oosterhuis* Gleichung (51)	Neue Gleichung (48)
T	$\chi_{beob} \cdot 10^6$	$\frac{100\,(\chi_{beob} - \chi_{ber})}{\chi_{beob}}$	$\frac{100\,(\chi_{beob} - \chi_{ber})}{\chi_{beob}}$	$\frac{100\,(\chi_{beob} - \chi_{ber})}{\chi_{beob}}$
293,9	87,8	+ 4,2	+ 1,7	— 0,6
169,6	144,2	≡ 0	— 0,8	— 0,4
77,4	274,8	— 8,0	— 3,3	— 1,2
64,9	314,5	— 8,7	— 3,5	— 0,9
20,1	603	≡ 0	≡ 0	+ 1,1
17,8	627	+ 2,3	+ 1,3	+ 1,4
14,4	636	+ 2,3	+ 1,3	— 1,9

Bemerkenswert ist das Resultat, daß Gleichung (44), bei deren Ableitung die *Planck*'sche Nullpunktsenergie zu Grunde gelegt wurde, in so geringer Übereinstimmung mit den Beobachtungen steht, daß man dagegen eine nahezu vollkommene Übereinstimmung erhält, wenn man die *Einstein*'sche Nullpunktsenergie annimmt. Es würde dies, wenn man die in dieser Arbeit gemachten Überlegungen für richtig hält, dafür sprechen, daß es in der Tat möglich ist, die aus der Quantentheorie folgenden Tatsachen allein aus der Annahme einer Nullpunktsenergie zu erklären. Freilich bliebe noch zu beweisen, daß es berechtigt ist, die Resultate der *Einstein*'schen Theorie für das Oszillatorensystem einfach auf unser System von rotierenden Molekeln zu übertragen, so wie es auf Seite 39 geschehen ist. Doch spricht wohl der Erfolg für die Berechtigung dieser Annahme.

Für Werte von T, welche groß sind gegen $\frac{h^2}{2\pi K \cdot k}$ geht Gleichung (48) in das *Curie*'sche Gesetz

$$\chi = \frac{\mathfrak{J}_0^2 m}{3R} \cdot \frac{1}{T}$$

über, wie man erkennt, wenn man $e^{\frac{h^2}{2\pi K \cdot k \cdot T}}$ in eine Reihe entwickelt. Wie schnell dieser Übergang geschieht, dafür ist die Größe von K, die Größe des Trägheitsmomentes, maßgebend. Der Grad der Abweichung vom *Curie*'schen Gesetz ist also bestimmt durch die Größe des Trägheitsmomentes der Molekeln. Ist das Trägheitsmoment groß, so ist die Abweichung gering und wird erst bei sehr tiefen Temperaturen merklich. Ist das

Trägheitsmoment klein, so tritt eine Abweichung schon bei relativ hohen Temperaturen ein. In der Tat zeigt kristallisiertes Mangansulfat, dessen Molekel durch Kristallwasser eine große Masse besitzt, eine viel geringere Abweichung vom *Curie*'schen Gesetz wie wasserfreies Mangansulfat, dessen Molekelmasse verhältnismäßig klein ist (s. Tabelle IV Spalte 7 und Tabelle V Spalte 7).

Paramagnetische Substanzen mit noch geringerem Trägheitsmoment müßten eine noch größere Abweichung vom *Curie*'schen Gesetz geben, sodaß schließlich selbst bei gewöhnlichen und höheren Temperaturen der Übergang zu diesem Gesetz noch nicht vollzogen ist. Man kommt so zur Erklärung der Resultate von *Honda*[1]) und *Owen*[2]). Diese Forscher untersuchten die chemischen Elemente auf die Abhängigkeit ihrer Suszeptibilität von der Temperatur hin und fanden bei keinem der untersuchten paramagnetischen Elemente Übereinstimmung mit dem *Curie*-schen Gesetz.

Es ist zu vermuten, daß für eine ganze Anzahl dieser paramagnetischen Elemente die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur durch die Gleichung (48) wenigstens qualitativ gut dargestellt wird. Entsprechend dem kleinen Trägheitsmoment der Elemente geht die Gleichung hier erst bei sehr hohen Temperaturen in das *Curie*'sche Gesetz über.

Eine Prüfung der Gleichung (48) habe ich an Palladium durchgeführt. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Nur bei hohen Temperaturen, von etwa 700° C an, scheinen größere Abweichungen aufzutreten. Die berechneten Werte liegen hier alle etwas höher als die beobachteten. Es ist aber zu beachten, daß die Messungen wegen der großen Schwierigkeit die Elemente absolut eisenfrei zu erhalten, immerhin mit einiger Unsicherheit verbunden sind.

Die Erklärung der *Honda-Owen*'schen Resultate ist schon von *Oosterhuis* auf Grund seiner Gleichungen (51) gegeben worden. *Oosterhuis* hat seine Gleichungen an Platin geprüft, gibt jedoch weiter keine Zahlen an.

---

1) *K. Honda*, Ann. d. Phys. 32, 1027 (bes. S. 1060), 1910.
2) *M. Owen*, Ann. d. Phys. 37, 657, 1912.

Wenn man die Molekel als eine homogen mit Masse gefüllte Kugel ansieht, so ergibt sich aus dem Trägheitsmoment der Radius der Molekel vermittels der Formel[1]):

$$K = \frac{2}{5} M \cdot r^2$$

wo M die Masse der Molekel, r den Radius bedeutet. Den Wert von K erhält man aus der Konstanten $\frac{h^2}{2\pi K \cdot k}$ der Gleichung (48) (s. Tabelle IV).

Man kann so aus magnetischen Messungen den Molekelradius eines paramagnetischen Stoffes bestimmen.

Für wasserfreies Mangansulfat ergibt sich K zu $1{,}26 \cdot 10^{-39}$ und hieraus

(52) $$r = 0{,}36 \cdot 10^{-8}$$

— die Werte der Konstanten h und k sind aus dem Buch von *Planck* (a. a. O. S. 166) entnommen. Die Molekelmasse M ist aus der Gleichung: Molekelmasse/Molmasse $= k/R$ (*Planck* a. a. O. S. 129) berechnet worden, indem für k/R der von *Planck* (a. a. O. S. 166) gegebene Wert eingesetzt wurde.

Vergleicht man diesen Wert mit dem in der Gastheorie für Stoffe von quantitativ ähnlicher molekularer Zusammensetzung berechneten Werten des Molekelradius, so findet man zwar in der Größenordnung Übereinstimmung, jedoch weichen die absoluten Werte erheblich voneinander ab. So folgt z. B. für den Radius von Äthylen, $C_2 H_4$, aus der Gastheorie[1]): $1{,}7 \cdot 10^{-8}$, also ein erheblich größerer Wert.

Der Wert von r in (52) ist sogar noch kleiner wie der aus der Gastheorie für Helium, einem einatomigen Stoff, gefundene, der zu $0{,}9 \cdot 10^{-8}$ angegeben wird[2]).

Doch muß man bedenken, daß in der Gastheorie immer nur der Radius der molekularen Wirkungssphäre betrachtet wird, daß dagegen der hier aus dem Trägheitsmoment berechnete den Radius der Molekelmasse selbst vorstellt. Hierzu sagt

---

1) z. B. Taschenbuch für Math. u. Phys. 201, herausgeg. v. *F. Auerbach.* Leipzig 1913.

2) *Landolt-Börnstein,* Phys. chem. Tab., 4. Aufl., 1912.

Sackur[1]): „es lassen sich eine Reihe von Gründen dafür angeben, daß der wirkliche Molekelradius aller Gasmolekeln erheblich kleiner ist als der Radius der molekularen Wirkungssphäre".

Übrigens erhält man, wenn man in derselben Weise, wie hier geschehen ist, aus der Konstanten der *Oosterhuis*'schen Gleichungen (51) den Molekelradius berechnet, einen noch kleineren Wert. *Oosterhuis* gibt den Wert des Tragheitsmomentes für wasserfreies Mangansulfat, wie er aus seinen Gleichungen folgt, zu $8{,}7 \cdot 10^{-41}$ an. Hieraus folgt $r = 0{,}09 \cdot 10^{-8}$.

Dieser Wert ist so klein, daß es schwierig wird, seine Kleinheit aus dem Unterschiede von Radius der Wirkungssphäre und der Masse zu erklären, wie man dies wohl für meinen Wert (52) eher zulassen wird.

---

1) *O. Sackur*, Sonderabdr. aus d. Jahresb. der schles. Gesellsch. f. vaterl. Kultur. 1913.

Meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Professor W. Feußner

und

Herrn Professor F. Richarz

schulde ich für ihr lebhaftes und förderndes Interesse an meiner Arbeit großen Dank. Meinen besonderen Dank spreche ich Herrn Professor Richarz dafür aus, daß er mich dazu ermutigt hat, den Gegenstand meines am 18. Dezember 1913 im Marburger Institut gehaltenen Vortrags zur Dissertation auszuarbeiten.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Justus Budde, Sohn des Geh. Staatsrat a. D. Budde, bin geboren am 23. Januar 1889 zu Sondershausen i. Th. Ich bin preußischer Staatsangehöriger und evangelischer Konfession. Nach dreijährigem Besuch der Vorschule in Sondershausen trat ich Ostern 1898 in das Fürstliche Gymnasium zu Sondershausen ein und verließ dasselbe Ostern 1907 mit dem Reifezeugnis, um Naturwissenschaften zu studieren. Als Spezialstudienfach wählte ich zunächst Botanik, später Physik und Mathematik.

Ich war der Reihe nach in folgenden Universitäten immatrikuliert: Lausanne S.-S. 1907, Bonn W.-S. 1907/08 und S.-S. 1908, München W.-S. 1908/09 und S.-S. 1909, Bonn W.-S. 1909/10, Marburg S.-S. 1910, Berlin W.-S. 1910/11 bis S.-S. 1912, Marburg W.-S. 1912/13 bis S.-S. 1914.

Meine Lehrer waren die Herren: Straßburger (†). Körnicke, Ludwig, Brauns, Kayser, Anschütz, London, Pflüger (†) in Bonn, von Goebel, Hegi, Hertwig, Röntgen, Rothpletz, Voß, Lipps in München, Planck, Rubens, Warburg, Sohm, Knopp in Berlin, Richarz, Feußner, Schulze, Take, Neumann, Hensel, Natorp in Marburg. Ihnen allen sage ich für die mir zuteil gewordene wissenschaftliche Ausbildung meinen ehrerbietigen Dank.

Das Rigorosum bestand ich am 17. Juni 1914. Bis Ende Juli war ich im Marburger Institut unter Leitung von Herrn Professor Richarz mit einer experimentellen Arbeit beschäftigt. Bei Ausbruch des Krieges verließ ich Marburg und meldete mich in Berlin zum Eintritt als Kriegsfreiwilliger.